

**No title available**

**Patent number:** JP2005026121

**Publication date:** 2005-01-27

**Inventor:**

**Applicant:**

**Classification:**

**- international:** *H01L51/50; H05B33/10; H05B33/14;  
H05B33/22; H01L51/50; H05B33/10;  
H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7):  
H05B33/22; H05B33/10; H05B33/14*

**- european:**

**Application number:** JP20030191523 20030703

**Priority number(s):** JP20030191523 20030703

**Report a data error here**

**Abstract of JP2005026121**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic EL element or the like with high reliability and excellent light-emitting efficiency, of which a positive electrode contact layer of a laminated organic thin film layer is restrained from crystallization and thermal stability is improved without damaging an electronic property.

**SOLUTION:** The organic EL element has a laminated organic thin film layer interposed between a positive electrode and a negative electrode, and a positive electrode contact layer contacting with the positive electrode of the organic thin film layer is in a state of either (1) containing amines and at least one compound selected from among phthalocyanines, porphyrins, carbazoles, or (2) containing an organic low molecular compound and an inorganic compound, or (3) having a laminated structure laminating organic low molecular compounds different from each other, or (4) containing at least one organic low molecular compound selected from among amines, phthalocyanines, porphyrins, and carbazoles; and a movement-restraining compound restraining movement of electron holes, or (5) being formed into a pattern in a single pixel.

**COPYRIGHT:** (C)2005,JPO&NCIPI

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-26121

(P2005-26121A)

(43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

H05B 33/22

H05B 33/22

D

3K007

H05B 33/10

H05B 33/22

C

H05B 33/14

H05B 33/10

H05B 33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号

特願2003-191523 (P2003-191523)

(22) 出願日

平成15年7月3日(2003.7.3)

(71) 出願人

000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(74) 代理人

100107515

弁理士 廣田 浩一

(72) 発明者

木下 郁雄

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者

小沢 滑

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

Fターム(参考)

3K007 AB08 AB11 AB14 AB18 BA06

DB03 FA01

(54) 【発明の名称】 有機EL素子及びその製造方法並びに有機ELディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 積層された有機薄膜層における正極接触層の結晶化が抑制され、電子的特性を損なうことなく熱的安定性が向上し、信頼性が高く、発光効率に優れた有機EL素子等の提供。

【解決手段】 正極及び負極の間に、積層された有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層における前記正極と接する正極接触層が、▲1▼アミン類と、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類から選択される少なくとも1種の化合物とを含有する、▲2▼有機低分子化合物と、無機化合物とを含有する、▲3▼異なる有機低分子化合物を積層した積層構造を有する、▲4▼アミン類、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類から選択される少なくとも1種の有機低分子化合物と、正孔の移動を抑制する移動抑制化合物とを含有する、▲5▼単一画素内でパターン化された、のいずれかである有機EL素子である。

【選択図】

なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極及び負極の間に、積層された有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層における前記正極と接する正極接触層が、アミン類と、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類から選択される少なくとも 1 種の化合物とを含有することを特徴とする有機 EL 素子。

## 【請求項 2】

正極及び負極の間に、積層された有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層における前記正極と接する正極接触層が、有機低分子化合物と無機化合物とを交互に積層した積層構造であることを特徴とする有機 EL 素子。

10

## 【請求項 3】

正極及び負極の間に、積層された有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層における前記正極と接する正極接触層が、アミン類、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類から選択される少なくとも 1 種の有機低分子化合物と、正孔の移動を抑制する移動抑制化合物とを含有することを特徴とする有機 EL 素子。

## 【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の有機 EL 素子の製造方法であって、少なくとも 2 種の低分子化合物を正極上に共蒸着することにより正極接触層を形成する正極接触層形成工程を含むことを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の有機 EL 素子を用いたことを特徴とする有機 EL ディスプレイ。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、積層された有機薄膜層における正極接触層の結晶化が抑制され、電子的特性を損なうことなく熱的安定性が向上し、信頼性が高く、発光効率に優れた有機 EL 素子、及び該有機 EL 素子の効率的な製造方法、並びに、画素の短絡がなく、発光輝度の経時的な低下が効果的に抑制され、信頼性が高く高性能な有機 EL ディスプレイに関する。

## 【0002】

30

## 【従来の技術】

有機 EL 素子は、自発光、高速応答などの特徴を持ち、フラットパネルディスプレイへの適用が期待されている。該有機 EL 素子は、一般に、一対の電極の間に有機薄膜層を有してなる。該有機薄膜層は、電荷の注入・輸送・再結合の各機能を空間的に分離し発光効率を高める観点から、一般に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層などが積層された積層構造に設計される。

## 【0003】

前記正孔注入層兼輸送層や前記正孔注入層の材料としては、正孔注入障壁が低く、正孔移動度の大きいフタロシアニン類や芳香族アミン類等の有機低分子化合物が広く一般に用いられている。しかし、これらの有機低分子化合物の場合、熱的に不安定であり、以下のよう

40

な問題がある。  
即ち、図 1 に示すような積層型の有機 EL 素子 10 は、正極 14 及び負極 22 の間に、正孔注入層兼輸送層 3 と発光層 4 とを含む有機薄膜層が挟持され、有機 EL 素子 10 における正孔注入層兼輸送層 3 は、正極 14 であるインジウムスズ酸化物 (ITO) を形成したガラス基板 12 上に成膜される。有機 EL 素子 10 においては、前記 ITO に段差が存在したり、ITO の低抵抗化のための熱処理により、ITO の表面にラフネスが生じ、その上に堆積される正孔注入層兼輸送層の厚みが不均一になることがある。この場合、正極 14 と負極 22 との間に電圧を印加すると局所的な電流の集中が生じ、局所的な加熱が生ずる。このとき、前記有機薄膜層を構成する材料が、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が低く移動が生じ易い前記有機低分子化合物であると、該有機薄膜層が結晶化してしまい、画素の短絡

50

や輝度が経時的に低下してしまうという問題がある。

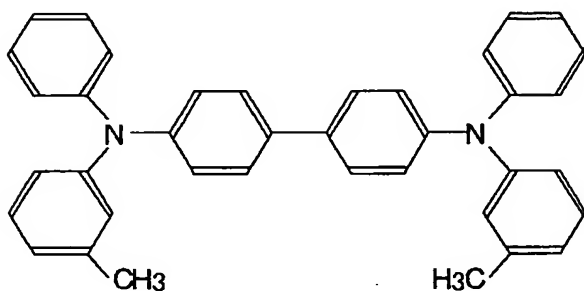
【0004】

従来より使用されてきた前記正孔注入層兼輸送層や前記正孔注入層の材料は、下記構造式(1)で表されガラス転移温度(以下、「T<sub>g</sub>」と称することがある)が63℃であるN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)、該T<sub>g</sub>が95℃であるN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(α-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(α-NPD)、該T<sub>g</sub>が79℃である1,1'-ビス(4-ジ-パラ-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン(TPAC)、該T<sub>g</sub>が75℃である4,4',4''-トリ[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDATA)などであり、いずれも該T<sub>g</sub>が100℃以下で分子の対称性が高い有機低分子化合物である。

10

【0005】

【化1】



構造式(1)

20

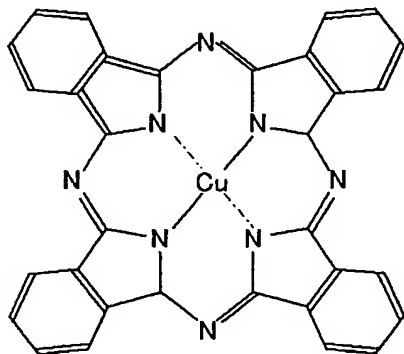
【0006】

また、前記正孔注入層兼輸送層や前記正孔注入層の材料が、分子の平面性が高く、分子間での会合が生じ易い構造を有する前記有機低分子化合物であると、結晶化し易いという問題がある。例えば、下記構造式(2)で表され、従来より正孔注入層の材料として使用されてきた銅フタロシアニン(CuPc)の場合、分子の平面性が高く、会合体が形成され易く、しかもイオン化ポテンシャル(IP)が小さく、正孔が効率よく注入可能という電子的特性を有する。このため、該銅フタロシアニンを用いて正孔注入層を形成し、更にその上に正孔輸送層を積層した2層構造を有する従来の有機EL素子の場合、該正孔注入層において結晶化が生じ、表面に凸凹が生じ、厚みが不均一になってしまうという問題がある。

30

【0007】

【化2】



構造式(2)

40

50

## 【0008】

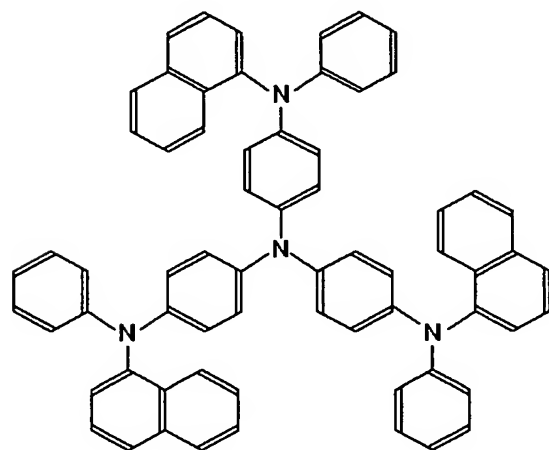
そこで、このような問題がない前記正孔注入層兼輸送層や前記正孔注入層の材料として、これらに要求される電子的特性を損なうことなく、(A) 前記  $T_g$  を向上可能なもの、(B) 分子の移動を抑制する立体障害構造を有するもの、などが検討され、トリフェニルアミン単位のスーパースト構造化としての4, 4', 4''-トリ[2-ナフチル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(2-TNATA ( $T_g = 113^\circ\text{C}$ ): 下記構造式(3)) (非特許文献1参照)、トリフェニルアミン単位の多量体化(4量体化)したもの(NTPA ( $T_g = 148^\circ\text{C}$ : 下記構造式(4)) (非特許文献2参照)などの使用が提案されている。

しかしながら、これらの材料の場合、イオン化ポテンシャル(IP)、正孔移動度( $\mu$ )等の前記電子的特性が、分子構造の変化により変化してしまい、これを所望の範囲に制御することが困難であるという問題がある。

10

## 【0009】

## 【化3】



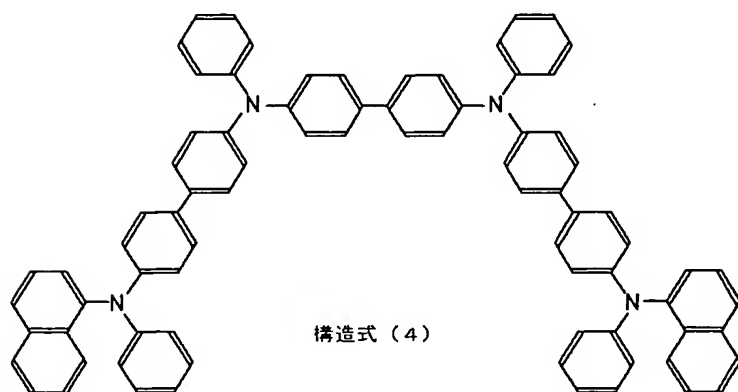
構造式(3)

20

30

## 【0010】

## 【化4】



構造式(4)

40

## 【0011】

また、前記正孔注入層兼輸送層や前記正孔注入層の材料として、前記電子的特性を維持しつつ、(A) 前記  $T_g$  を向上可能なもの、あるいは(B) 分子の移動を抑制する立体障害構造を有するものを、分子設計と分子合成により新たに得ようとする、時間とコストとが多大となるという問題がある。

50

## 【0012】

一方、加熱処理によっても結晶化しないポリスチレン樹脂等の高分子化合物中に正孔注入物質を分散させた正孔注入層を設けた有機薄膜発光素子が提案されている（特許文献1参照）。また、正孔輸送性の高分子化合物を直接正極上に塗布して正孔輸送層を設けた有機EL素子も提案されている。しかし、これらの場合、新たに成膜装置（例えば、スピニング成膜装置、インクジェット成膜装置など）が必要となってしまう、また、該正孔注入層兼輸送層や該正孔注入層は常圧下で形成されるため、雰囲気の影響を受け易く、その上に堆積される低分子膜との界面特性の再現性が低くなってしまう、また、塗布と蒸着とが混在した不連続プロセスであるため、生産性が低下してしまう、等の問題がある。

## 【0013】

他方、前記正孔輸送層を2以上の芳香族アミンで形成した有機電界発光素子が提案されている（特許文献2参照）。該有機電界発光素子の場合、該2以上の芳香族アミンが分子構造の類似性が高いため、該芳香族アミンの分子量が小さいと立体障害が十分に機能しない可能性があり、該芳香族アミンの分子量が大きいと蒸着時に熱分解してしまう可能性があるという問題がある。また、この場合、その上に積層する発光層の材料として、8-ヒドロキシキノリンを配位子とする金属錯体しか用いることができず、汎用性が低いという問題もある。

## 【0014】

更に、前記正孔注入層及び前記正孔輸送層が、第3芳香族アミン及び多環式芳香族炭化水素化合物の混合物を含有する有機EL素子が提案されている（特許文献3参照）。しかし、この場合、該多環式芳香族炭化水素化合物の平面性が高すぎるため、該正孔注入層及び該正孔輸送層の結晶化の抑制効果が該多環式芳香族炭化水素化合物と前記第3芳香族アミンとの混合比に強く依存してしまい、再現性が低いという問題がある。

## 【0015】

また、一对の電極内の負極に接して設けたバッファ層が、ポルフィリン化合物と、仕事関数が4.0 eV以上の金属との混合物、又は、芳香族アミン化合物と、仕事関数が4.0 eV以上の金属との混合物を含む有機電界発光素子が提案されている（特許文献4参照）。しかし、この場合、該バッファ層は、正極ではなく負極に接して設けられるものであり、該正極と接する正極接触層の熱的安定性を高め、結晶化を抑制することはできないという問題がある。

## 【0016】

また、前記正孔注入層が、芳香族三級アミン誘導体又はフタロシアニン誘導体を含む有機EL素子も提案されている（特許文献5参照）。しかし、この場合、該芳香族三級アミン誘導体又は該フタロシアニン誘導体を単独で使用するのみであり、前記正孔注入層や前記正孔輸送層に要求される前記電子的特性を損なうことなく、前記T<sub>g</sub>を向上させること、あるいは分子の移動を抑制することができないという問題がある。

## 【0017】

したがって、積層形成された有機薄膜層における前記正極接触層の結晶化が抑制され、電子的特性を損なうことなく熱的安定性が向上し、信頼性が高い有機EL素子は、未だ提供されていないのが現状である。

## 【0018】

## 【非特許文献1】

Appl. Phys. Lett., 75, 3252 (1999)

## 【非特許文献2】

SEIテクニカルレビュー、158、61、(1999)

## 【特許文献1】

特開平5-21163号公報

## 【特許文献2】

特開平7-312289号公報

## 【特許文献3】

10

20

30

40

50

特開平 10-255985 号公報

【特許文献 4】

特開平 11-297474 号公報

【特許文献 5】

特開平 11-265788 号公報

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、積層された有機薄膜層における正極接触層の結晶化が抑制され、電子的特性を損なうことなく熱的安定性が向上し、信頼性が高い有機 EL 素子及び該有機 EL 素子の製造方法、並びに、画素の短絡がなく、発光輝度の経時的な低下が効果的に抑制され、信頼性が高い有機 EL ディスプレイを提供することを目的とする。

10

【0020】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、後述する付記 1 から 27 に記載した通りである。

本発明の有機 EL 素子は、正極及び負極の間に、積層された有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層における前記正極と接する正極接触層が、▲1▼アミン類と、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類から選択される少なくとも 1 種の化合物とを含有する第一形態、▲2▼正孔注入性化合物類から選択された有機低分子化合物と、無機化合物とを含有する第二形態、▲3▼正孔注入性化合物類から選択された、異なる有機低分子化合物を積層した積層構造を有する第三形態、▲4▼正孔注入性化合物類（アミン類、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類）から選択される少なくとも 1 種の有機低分子化合物と、正孔の移動を抑制する移動抑制化合物とを含有する第四形態、▲5▼前記正孔注入性化合物類から選択された、異なる有機化合物が平面的に隣接配置された第五形態、のいずれかである。

20

なお、本発明において、アミン類、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類を「正孔注入性化合物類」と称することがある。

該有機 EL 素子においては、正極と接する正極接触層（例えば、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入層兼輸送層など）の熱的安定性が向上し、結晶化が抑制される結果、信頼性が高い。

30

【0021】

本発明の有機 EL 素子の製造方法は、本発明の前記有機 EL 素子を製造する方法であって、▲1▼少なくとも 2 種の低分子化合物を正極上に共蒸着することにより正極接触層を形成する正極接触層形成工程を含む第一態様、▲2▼少なくとも 2 種の低分子化合物を正極上に交互に真空蒸着することにより連続積層して正極接触層を形成する正極接触層形成工程を含む第二態様、▲3▼少なくとも 2 種の有機低分子化合物をシャドーマスクにより、一画素に対応した正極内で空間的に塗り分けることにより、正極接触層を形成する正極接触層形成工程を含む第三態様、のいずれかである。

本発明の有機 EL 素子の製造方法においては、前記正極接触層が、前記第一態様の場合には効率的に連続形成され、前記第二態様の場合には、効率的に連続積層され、前記第三態様の場合には、効率よく塗り分けられる。

40

【0022】

本発明の有機 EL ディスプレイは、本発明の前記有機 EL 素子を用いてなる。

このため、本発明の有機 EL ディスプレイは、画素の短絡や、発光輝度の経時的な低下が効果的に抑制され、信頼性が高い。

【0023】

【発明の実施の形態】

（有機 EL 素子）

本発明の有機 EL 素子は、正極及び負極の間に、積層された有機薄膜層を有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の層を有してなる。

50

前記有機薄膜層としては、積層構造を有し、例えば、前記正極と接する正極接触層、発光層、前記負極と接する負極接触層、などを有する。

#### 【0024】

前記正極接触層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入層兼輸送層などが挙げられる。これらは、1つのみ有していてもよいし、2以上積層されていてもよい。

前者の場合、前記正孔注入層兼輸送層を単独で有しているのが好ましく、後者の場合、前記正極上に前記正孔注入層、前記正孔輸送層がこの順に積層されているのが好ましい。

なお、前記正孔注入層は、電界印加時に前記正極から正孔を注入し、前記正孔輸送層へ輸送する機能などを有し、前記正孔輸送層は、電界印加時に前記正孔注入層又は前記正極からの正孔を輸送する機能などを有し、前記正孔注入層兼輸送層は、これらの機能を併有している。

10

#### 【0025】

本発明において、前記正極接触層が、▲1▼アミン類と、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類から選択される少なくとも1種の化合物とを含有する第一形態、▲2▼前記正孔注入性化合物類から選択された有機低分子化合物と、無機化合物とを含有する第二形態、▲3▼前記正孔注入性化合物類から選択された、異なる有機低分子化合物を積層した積層構造を有する第三形態、並びに、▲4▼正孔注入性化合物類（アミン類、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類）から選択される少なくとも1種の有機低分子化合物と、正孔の移動を抑制する移動抑制化合物を含有する第四形態、▲5▼単一画素内でパターン化された（前記正孔注入性化合物類から選択された異なる有機化合物が平面的に隣接配置された）第五形態、のいずれかである必要がある。

20

#### 【0026】

前記正極接触層が前記第一形態から前記第五形態のいずれかである本発明の有機EL素子においては、前記正孔注入層や前記正孔注入層兼輸送層の材料を分子設計や分子合成により新たに得ることなく、これらの層における前記ガラス転移温度（ $T_g$ ）を向上させることができ、該正極接触層の熱的安定性を向上させることができ、結晶化を抑制させることができる。

前記正極接触層におけるイオン化ポテンシャル（IP）と移動度（ $\mu$ ）とを殆ど変えずに前記正極接触層における熱的安定性を向上させるには、前記正極接触層中に2種以上の正孔注入性乃至正孔輸送性を有する有機低分子化合物を混合し、組成の揺らぎを大きくし、結晶化が起こり難くすることが有効である。このとき、混合する2種以上の前記正孔注入性化合物類から選択される有機低分子化合物としては、分子間相互作用が小さく、均一な分散が可能となり、前記ガラス転移温度（ $T_g$ ）を効果的に向上させることができる点で、分子間距離を長く保つことができるものが好ましい。

30

#### 【0027】

前記有機低分子化合物としては、アミン類、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類から選択されるのが好ましい。

前記第一形態の場合、該有機低分子化合物の中で、前記アミン類と、前記フタロシアニン類、前記ポルフィリン類及び前記カルバゾール類から選択される少なくとも1種の化合物とが併用されて前記正極接触層が形成されていることが必要である。

40

前記第二形態の場合、前記正孔注入性化合物類から選択された前記有機低分子化合物と、無機化合物とが併用されて前記正極接触層が形成されていることが必要である。

前記第三形態の場合、前記正孔注入性化合物類から選択された、異なる有機低分子化合物を積層した積層構造を有する前記正極接触層が形成されていることが必要である。

前記第四形態としては、前記有機低分子化合物と、正孔の移動を抑制する移動抑制化合物とが併用されて前記正極接触層が形成されていることが必要である。前記第五形態としては、単一画素内でパターン化された（前記正孔注入性化合物類から選択された異なる前記有機低分子化合物が平面的に隣接配置された）前記正極接触層が形成されていることが必要である。

50



なお、該有機低分子化合物は、前記正極接触層中において、前記第一形態又は前記第五形態の場合には、少なくとも２種を含有し、３種以上を含有していてもよく、前記第二形態乃至前記第四形態の場合には、少なくとも１種を含有し、２種以上を含有していてもよい。

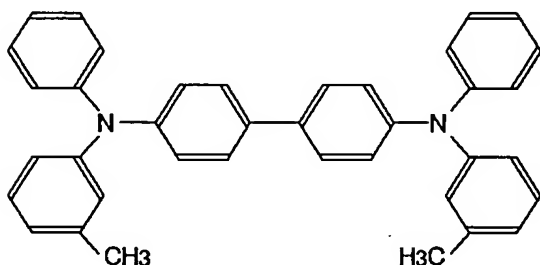
# 【 0 0 2 8 】

前記アミン類としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、下記構造式（１）で表される、 $N, N'$ -ジフェニル- $N, N'$ -ビス（３-メチルフェニル）-１，１'-ビフェニル-４，４'-ジアミン（ＴＰＤ）、  
 下記構造式（５）で表される、 $N, N'$ -ジフェニル- $N, N'$ -ビス（ $\alpha$ -ナフチル）-１，１'-ビフェニル-４，４'-ジアミン（ $\alpha$ -ＮＰＤ）、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、 $N, N, N', N'$ -(４-メチルフェニル)-１，１'-フェニル-４，４'-ジアミン、 $N, N, N', N'$ -(４-メチルフェニル)-１，１'-ビフェニル-４，４'-ジアミン、 $N, N'$ -ジフェニル- $N, N'$ -ジナフチル-１，１'-ビフェニル-４，４'-ジアミン、 $N, N'$ -(メチルフェニル)- $N, N'$ -(４- $n$ -ブチルフェニル)-フェナントレン-９，１０-ジアミン、 $N, N$ -ビス（４-ジ-４-トリルアミノフェニル)-４-フェニル-シクロヘキサン、などが挙げられる。

これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、電子的特性の点で、下記構造式（１）で表される、 $N, N'$ -ジフェニル- $N, N'$ -ビス（３-メチルフェニル）-１，１'-ビフェニル-４，４'-ジアミン（ＴＰＤ）、  
 下記構造式（５）で表される、 $N, N'$ -ジフェニル- $N, N'$ -ビス（ $\alpha$ -ナフチル）-１，１'-ビフェニル-４，４'-ジアミン（ $\alpha$ -ＮＰＤ）が好ましい。

# 【 0 0 2 9 】

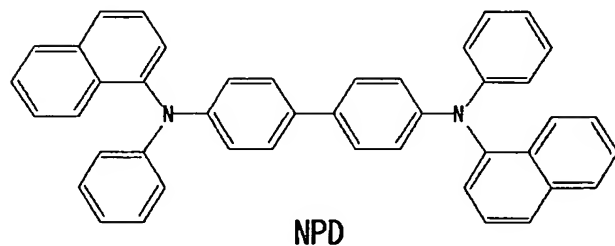
## 【 化 ５ 】



構造式（１）

# 【 0 0 3 0 】

## 【 化 ６ 】



構造式（５）

NPD

# 【 0 0 3 1 】

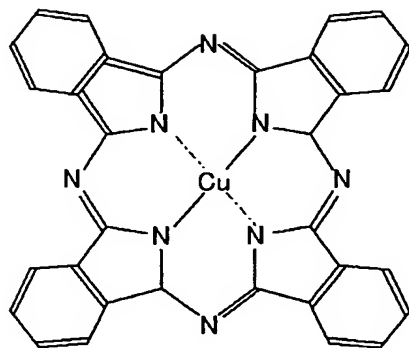
前記フタロシアニン類としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、下記構造式（２）で示す銅フタロシアニン（ $CuPc$ ）、 $H_2Pc$ 、 $CoPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $PdPc$ 、 $FePc$ 、 $MnPc$ 、 $ClAlPc$ 、 $ClGaPc$ 、 $ClInPc$ 、 $ClSnPc$ 、 $Cl_2SiPc$ 、 $(HO)AlPc$ 、 $(HO)GaPc$ 、 $VO Pc$ 、 $TiOPc$ 、 $MoOPc$ 、 $GaPc-O-GaPc$ 、など

が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、電子的特性の点で、銅フタロシアニン (CuPc) が好ましい。

【0032】

【化7】



構造式 (2)

10

【0033】

前記ポルフィリン類としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、ポルフィン、エチオポルフィン、メソポルフィン、プロトポルフィン、プロトポルフィン亜鉛、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルポルフィン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルポルフィン銅、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルポルフィンマグネシウム、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィン、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィン銅、5, 10, 15, 20-テトラピリジルポルフィン、5, 10, 15, 20-テトラアザポルフィリン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-5, 10, 15, 20-テトラアザポルフィリン、2, 7, 12, 17-テトラ-*t*-ブチル-5, 10, 15, 20-テトラアザポルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-5, 10, 15, 20-テトラアザポルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-5, 10, 15, 20-テトラアザポルフィリン銅、などが挙げられる。

20

30

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリンが好ましい。

【0034】

前記カルバゾール類としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの名から適宜選択することができ、例えば、カルバゾール、3-アミノカルバゾール、2-アミノカルバゾール、3-アミノ-N-9-エチルカルバゾール、9-メチルカルバゾール、4H-ピラジノ [2, 3-b] カルバゾール、7H-ピラジノ [2, 3-b] カルバゾール、などが挙げられる。

40

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、カルバゾールが好ましい。

【0035】

前記有機低分子化合物の重量平均分子量 ( $M_w$ ) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、200以下が好ましい。

前記重量平均分子量 ( $M_w$ ) が、200を超えると、蒸着分散性が悪化し、前記正極接触層中に均一に分散させることができなくなることがある。

【0036】

前記有機低分子化合物の分散前又は重合処理後の正孔移動度 ( $\mu$ ) としては、特に制限はなく、その他の目的に応じて適宜選択することができるが、大きい程好ましい。

50

前記正孔移動度 ( $\mu$ ) が、 $10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  未満であると、正孔注入製乃至正孔輸送性が十分でないことがある。

【0037】

前記第一形態の場合、前記アミン類と、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類から選択される少なくとも1種の有機低分子化合物との混合モル比（アミン類：有機低分子化合物）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記正極接触層における組成の揺らぎが大きくなり（結晶化が起こりにくくなり）、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を向上させることができる点で、1：100～100：1が好ましく、5：100～100：5がより好ましい。

なお、前記混合モル比が、100：100に近づく程、前記正極接触層における組成の揺らぎが大きくなり（結晶化が起こりにくくなり）、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を向上させることができ、また、蒸着による組成制御が容易になる点で有利であり、一方、前記数値範囲外であると、前記ガラス転移温度 ( $T_g$ ) の向上効果が十分でないことがある。 10

【0038】

前記無機化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、p型化合物半導体、p型酸化物半導体などが挙げられる。該無機化合物と前記有機低分子化合物とを併用する前記第二形態の場合、該無機化合物が前記有機低分子化合物に比べて蒸着量の制御性が良好であり、該無機化合物と該有機低分子化合物との混合物は熱的に安定でかつ熱伝導性が良好であるので、前記正孔接触層の結晶化を抑制するのに有効である。なお、前記無機化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。 20

【0039】

前記p型化合物半導体としては、例えば、カドミウムの硫化物、亜鉛の硫化物、鉛の硫化物、銀の硫化物、アンチモンの硫化物、ビスマスの硫化物、カドミウムのセレン化物、鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物、亜鉛のリン化物、ガリウムのリン化物、インジウムのリン化物、カドミウムのリン化物、ガリウムヒ素のセレン化物、銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0040】

前記p型酸化物半導体としては、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{TiSrO}_3$ 、 $\text{KTiO}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。 30

【0041】

前記第二形態の場合、前記有機低分子化合物と前記無機化合物との混合モル比（有機低分子化合物：無機化合物）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記正極接触層における組成の揺らぎが大きくなり（結晶化が起こりにくくなり）、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を向上させることができる点で、1：100～100：1が好ましく、50：100～100：5がより好ましい。 40

前記混合モル比が、100：100に近づく程、前記正極接触層における組成の揺らぎが大きくなり（結晶化が起こりにくくなり）、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を向上させることができ、また、蒸着も容易な点で有利であり、一方、前記数値範囲外であると、前記ガラス転移温度 ( $T_g$ ) の向上効果が十分でないことがある。

【0042】

なお、前記第二形態においては、前記正極接触層中に、前記有機低分子化合物と前記無機化合物とを混合して併用してもよいし、前記正極接触層を、該有機低分子化合物と該無機化合物とを交互に積層して積層構造に形成してもよい。

【0043】

前記正極接触層を積層構造に設計する場合、各層の厚みとしては、特に制限はなく、目的 50

に応じて適宜選択することができるが、薄いほど好ましく、20 nm以下が好ましく、10 nm以下がより好ましく、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

前記各層の厚みは、20 nmを超えると、前記正極接触層におけるガラス転移温度 ( $T_g$ ) 等を十分に向上させることができず、結晶化を抑制することができないことがあり、また、前記発光層に正孔がスムーズに流れなくなることがある。

前記正極接触層を積層構造に設計する場合、積層数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【0044】

前記第三形態の場合、前記正極接触層は、前記有機低分子化合物の少なくとも2種が交互に積層されて多層構造に形成される。この第三形態における前記正極接触層では、各層の同一平面内には同一の分子が並んでいるものの、各層の厚みが薄ければ分散構造と同等となり、その結果、前記正極接触層において結晶化が起こりにくくなり、前記ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を向上させることができる。

10

#### 【0045】

前記第三形態の場合、前記正極接触層における各層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、薄いほど好ましく、熱処理により凹凸が発生しても、各層で発生する凹凸が厚み方向で重なる確率が低く、凹凸による電流リークの影響を小さくすることができる点で、20 nm以下が好ましく、10 nm以下がより好ましく、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

前記各層の厚みが、20 nmを超えると、前記正極接触層におけるガラス転移温度 ( $T_g$ ) 等を十分に向上させることができず、結晶化を抑制することができないことがあり、また、前記発光層に正孔がスムーズに流れなくなることがある。

20

#### 【0046】

前記第三形態の場合、前記正極接触層における積層数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【0047】

前記第四形態の場合、前記正孔注入性化合物類と混合される前記移動抑制化合物としては、例えば、立体構造化合物、蒸着重合性化合物、光重合性化合物、熱重合性化合物などが好適に挙げられる。

#### 【0048】

前記立体構造化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、下記構造式 (4) に示すテトラフェニルメタン等のテトラアリールメタンなどが挙げられる。

30

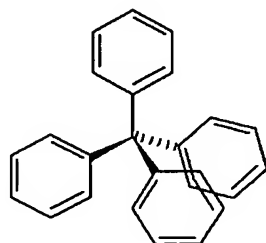
これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記立体構造化合物は、立体構造を有するので (例えば、前記テトラフェニルメタンの場合には四面体構造を有するので)、他の構造の分子と混合された場合に、分子間距離の揺らぎが大きくなり (結晶化が起こりにくくなり)、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を向上させることができ、また、蒸着法により前記正極接触層を容易に形成することができる点で好ましい。

#### 【0049】

40

#### 【化8】



構造式 (4)

## 【0050】

前記蒸着重合性化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、エポキシ樹脂モノマー、ポリケイ皮酸エステル樹脂モノマー、ポリカルベン樹脂モノマー、ポリアミド樹脂モノマー、ポリイミド樹脂モノマー、ポリアミドイミド樹脂モノマー、ポリカルボヒドラジド樹脂モノマー、ポリカルボン酸クロリド樹脂モノマー、ポリアゾメチン樹脂モノマー、ポリ塩化ビニル樹脂モノマー、カーボネート樹脂モノマー、尿素樹脂モノマー、ポリスチレン樹脂モノマー、ポリアクリル樹脂モノマー、ポリウレタン樹脂モノマー、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリイミド樹脂モノマーが好ましい。

10

## 【0051】

前記光重合性化合物又は前記熱重合性化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、スチレン基含有モノマー、シロキサン基含有モノマー、ビニル基含有モノマー、アセチル基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、アクリル基含有モノマー、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、アクリル基含有モノマーが好ましい。

## 【0052】

なお、前記正極接触層中に、前記蒸着重合性化合物、前記光重合性化合物又は前記熱重合性化合物を用いた場合、該正極接触層として成膜した後に高分子化处理することによってネットワーク構造を形成することができ、分子の移動を効果的に抑制することができ、結晶化が起こりにくくなり、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を向上させることができる点で有利である。

20

## 【0053】

前記第四形態の場合、前記正孔注入性化合物類と前記移動抑制化合物との混合モル比（正孔注入性化合物類：移動抑制化合物）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記正極接触層における組成の揺らぎが大きくなり（結晶化が起こりにくくなり）、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を向上させることができる点で、1：100～100：1が好ましく、50：100～100：5がより好ましい。

前記混合モル比が、100：100に近づく程、前記正極接触層における組成の揺らぎが大きくなり（結晶化が起こりにくくなり）、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を向上させることができ、また、蒸着による組成制御が容易になる点で有利であり、一方、前記数値範囲外であると、前記ガラス転移温度 ( $T_g$ ) の向上効果が十分でないことがある。

30

## 【0054】

前記正極接触層が、前記第一形態乃至前記第四形態の場合には、前記正極の表面の全部又は一部に形成されるが、前記第五形態の場合には、前記単一画素の正極の表面に異なる正孔注入性化合物類が空間的に隣接配置されて形成される。

前記第五形態の場合、前記正極接触層が、前記正孔注入性化合物類から選択される有機低分子化合物の少なくとも2種が塗り分けられてパターン化されているのが好ましい。この場合、塗り分けはシャドーマスクを用いて行うことができ、前記正極接触層を前記混合物により形成する場合や前記積層構造とする場合と同様に結晶化を効果的に抑制することができる。なお、この場合、一画素中の塗り分ける、各パターン領域の面積は、結晶化を抑制するためには狭い方が好ましい。

40

前記正極接触層が、塗り分けされている場合、その形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、格子状パターン、市松状パターンなどが好適に挙げられる。

## 【0055】

前記正極接触層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、20nm以下が好ましく、該正極接触層が積層構造である場合、各層の厚みは同一であるのが好ましい。

50

前記正極接触層の厚みが、20 nmを超えると、前記正極接触層におけるガラス転移温度（ $T_g$ ）等を十分に向上させることができず、結晶化を抑制することができないことがある。

#### 【0056】

前記正極接触層における表面粗さとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、触針式段差計による測定値で、20 nm以下であるのが好ましく、15 nm以下であるのがより好ましい。

前記表面粗さが、20 nmを超えると、表面の凹凸による電流リークの影響が大きくなってしまふことがある。

#### 【0057】

本発明の有機EL素子は、上述の通り、正極及び負極の間に、積層された有機薄膜層を有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の層を有してなり、具体的な層構成としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、以下の（1）～（15）、即ち（1）正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、（2）正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／負極、（3）正極／正孔注入層兼輸送層（正孔輸送層）／発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、（4）正極／正孔注入層兼輸送層（正孔輸送層）／発光層／電子輸送層／負極、（5）正極／正孔注入層／正孔注入層兼輸送層（正孔輸送層）／発光層兼電子輸送層／電子注入層／負極、（6）正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／負極、（7）正極／正孔注入層兼輸送層（正孔輸送層）／発光層兼電子輸送層／電子注入層／負極、（8）正極／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／負極、（9）正極／正孔注入層／正孔輸送層兼発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、（10）正極／正孔注入層／正孔輸送層兼発光層／電子輸送層／負極、（11）正極／正孔注入層兼輸送層兼発光層（正孔輸送層兼発光層）／電子輸送層／電子注入層／負極、（12）正極／正孔注入層兼輸送層兼発光層（正孔輸送層兼発光層）／電子輸送層／負極、（13）正極／正孔注入層兼輸送層兼発光層兼電子輸送層（正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層）／負極、（14）正極／正孔注入層兼輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、（15）正極／正孔注入層兼輸送層／発光層兼電子輸送層／負極、などが好適に挙げられる。

#### 【0058】

なお、前記有機EL素子が前記正孔ブロック層を有する場合には、前記（1）～（15）において、前記発光層と前記電子輸送層との間に該正孔ブロック層が配置される層構成が好適に挙げられる。また、前記（1）～（15）において、前記正極に直接接している、前記正孔注入層又は前記正孔注入層兼輸送層が前記正極接触層に該当し、前記正極に直接接している前記正孔注入層上に前記正孔輸送層が設けられている場合には特に該正孔注入層が前記正極接触層に該当する。

#### 【0059】

ここで、前記（15）正極／正孔注入層兼輸送層／発光層兼電子輸送層／負極の構成を有する有機EL素子を図示すると、図2に示す通りであり、有機EL素子10は、ガラス基板12上に形成された正極14（例えば、ITO電極）と、正孔注入層兼輸送層16と、発光層兼電子輸送層20と、負極22（例えば、Al-Li電極）とをこの順に積層してなる層構成を有する。なお、正極14と負極22とは電源を介して互いに接続されている。この有機EL素子10においては、正孔注入層兼輸送層16と発光層兼電子輸送層20とで有機薄膜層8が形成されている。

#### 【0060】

以下、本発明の前記有機EL素子における前記正極接触層以外の各層について説明する。

#### 【0061】

##### ー正極ー

前記正極としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記正孔注入層に、正孔（キャリア）を供給することができるものが好ましい。

#### 【0062】

10

20

30

40

前記正極の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、金属、金属酸化物等の電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、これらの中でも、前記有機薄膜層への正孔の注入し易さの点で、仕事関数が4 e V以上の材料が好ましい。

前記正極の材料の具体例としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ (ITO) 等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、これらとITOとの積層物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、導電性金属酸化物が好ましく、生産性、導電性、透明性などの観点からはITOが特に好ましい。 10

#### 【0063】

前記正極の厚みとしては、特に制限はなく、材料等により適宜選択可能であるが、電気抵抗と光吸収とのバランスの観点からは、1 ~ 5000 nmが好ましく、20 ~ 200 nmがより好ましい。

#### 【0064】

前記正極は、通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等のガラス、透明樹脂等の基板上に形成される。

前記基板として前記ガラスを用いる場合、該ガラスからの溶出イオンを少なくする観点からは、前記無アルカリガラス、シリカなどのバリアコートを施した前記ソーダライムガラスが好ましい。 20

前記基板の厚みとしては、機械的強度を保つのに十分な厚みであれば特に制限はないが、該基材としてガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上であり、0.7 mm以上が好ましい。

#### 【0065】

前記正極は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE (分子線エピタキシー) 法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法 (高周波励起イオンプレーティング法)、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、化学反応法 (ゾルゲル法など) により該ITOの分散物を塗布する方法、などの上述した方法により好適に形成することができる。 30

前記正極は、洗浄、その他の処理を行うことにより、該有機EL素子の駆動電圧を低下させることが可能である。前記その他の処理としては、例えば、前記正極の素材がITOである場合には、UVーオゾン処理、プラズマ処理などが好適に挙げられる。

#### 【0066】

ー発光層ー

前記発光層は、電界印加時に前記正極、前記正孔注入層、前記正孔輸送層等から正孔を注入することができ、前記負極、前記電子注入層、前記電子輸送層等から電子を注入することができ、更に該正孔と該電子との再結合の場を提供し、該再結合の際に生ずる再結合エネルギーにより、所望の発光色に発色する発光材料を含有する。

#### 【0067】

前記発光材料としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、緑色発光材料、青色発光材料、黄色発光材料、赤色発光材料などが挙げられる。 40

前記緑色発光材料としては、緑色発光可能なものであれば特に制限はなく、例えば、アルミキノリウム錯体、ベンゾキノリノールBe錯体、などが挙げられる。

前記青色発光材料としては、青色発光可能なものであれば特に制限はなく、例えば、ベンゾオキサゾールZn錯体、キノリノール系錯体、などが挙げられる。

前記黄色発光材料としては、黄色発光可能なものであれば特に制限はなく、例えば、8ーキノリノールのZnとの4配位錯体、などが挙げられる。

前記赤色発光材料としては、赤色発光可能なものであれば特に制限はなく、例えば、DC 50

M色素 (C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, Applied Physics Letters vol. 65, 3610 (1989))、赤色蛍光発光性を有するポルフィン化合物又はポルフィリン化合物 (特開平9-13024号公報、特開平9-296166号公報、特開平11-251061号公報、特開平11-251062号公報、国際公開番号WO98/00474号公報)、赤色蛍光発光性を有するビスアンスレン化合物 (特開平11-144868号公報)、などが挙げられる。

#### 【0068】

前記発光層は、公知の方法に従って形成することができるが、例えば、蒸着法により好適に形成することができる。

10

#### 【0069】

前記発光層の厚みとしては、1~50nmが好ましく、3~20nmがより好ましい。  
前記発光層の厚みが、前記好ましい数値範囲であると、該有機EL素子により発光される光の発光効率が十分であり、前記より好ましい数値範囲であるとそれが顕著である点で有利である。

#### 【0070】

前記発光層は、前記正孔輸送層、前記電子輸送層などの機能を併有する発光層兼電子輸送層、発光層兼正孔輸送層等として設計されてもよい。

前記発光層、あるいは前記発光層兼電子輸送層、発光層兼正孔輸送層等は、ゲスト材料として前記発光材料を含有し、該ホスト材料の、発光波長が該ゲスト材料の光吸収波長付近にあるのが好ましい。

20

#### 【0071】

前記ゲスト材料と前記ホスト材料とを併用する場合、有機EL発光が生ずる際、まず、前記ホスト材料が励起される。そして、該ホスト材料の発光波長と、前記ゲスト材料の吸収波長とが重なり合う場合、該ホスト材料から該ゲスト材料へと励起エネルギーが効率的に移動し、該ホスト材料は発光することなく基底状態に戻り、励起状態となった該ゲスト材料のみが励起エネルギーを光として放出し、発光効率に優れる。

#### 【0072】

また、一般に発光分子が単独膜として又は薄膜中に高濃度で存在する場合には、発光分子同士が接近することにより発光分子間で相互作用が生じ、「濃度消光」と呼ばれる発光効率低下現象が起こるが、前記ゲスト材料と前記ホスト材料とを併用する場合、前記ゲスト化合物が、前記ホスト化合物中に比較的低濃度で分散されているので、前記「濃度消光」が効果的に抑制され、発光効率に優れる点で有利である。

30

#### 【0073】

前記ホスト材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、発光波長が該ゲスト材料の光吸収波長付近にあるものが好ましい。

#### 【0074】

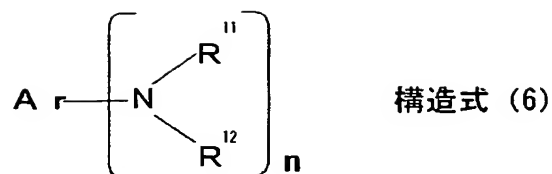
前記低分子系ホスト材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下記構造式(6)で表される芳香族アミン誘導体、下記構造式(8)で表されるカルバゾール誘導体、下記構造式(10)で表されるオキシシニ錯体、下記構造式(12)で表される1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン化合物、下記構造式(14)で表される、ジスチリルアリーレン誘導体、下記構造式(15)で表されるp-セシキフェニル、下記構造式(16)で表される9, 9'-ビアントリル、などが好適に挙げられる。

40

#### 【0075】

#### 【化9】





## 【0076】

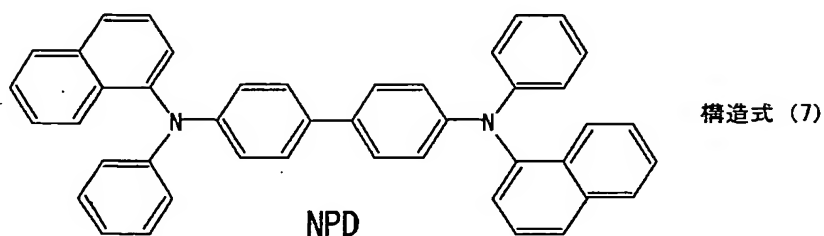
前記構造式 (6) 中、 $n$  は、2 又は 3 の整数を表す。Ar は、2 価若しくは 3 価の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。 $\text{R}^{11}$  及び  $\text{R}^{12}$  は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、1 価の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。前記 1 価の芳香族基又は複素環式芳香族基としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。

## 【0077】

前記構造式 (6) で表される芳香族アミン誘導体の中でも、下記構造式 (7) で表される N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン (NPD) 及びその誘導体が好ましい。

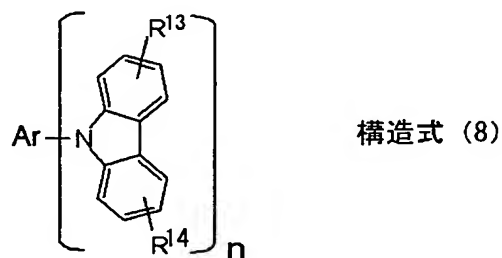
## 【0078】

## 【化10】



## 【0079】

## 【化11】



前記構造式 (8) 中、Ar は、以下に示す、芳香族環を含む 2 価若しくは 3 価の基、又は、複素環式芳香族環を含む 2 価若しくは 3 価の基を表す。

## 【0080】

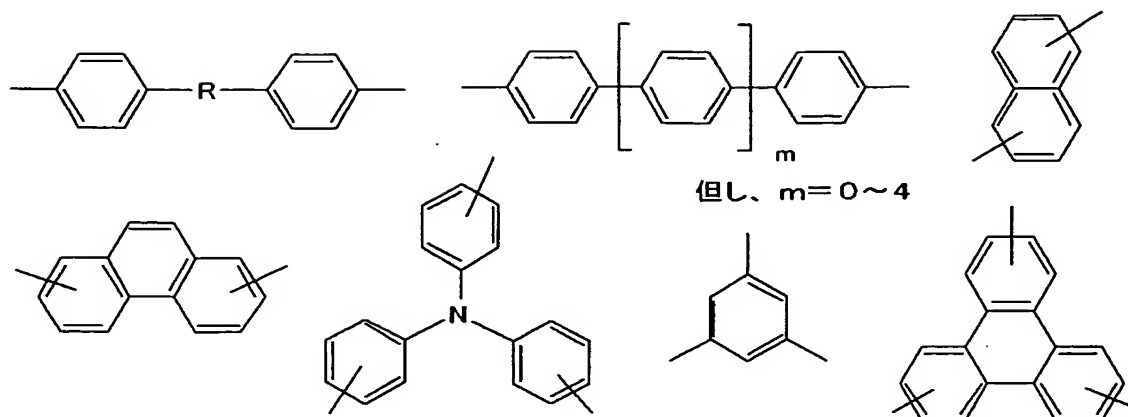
## 【化12】

10

20

30

40

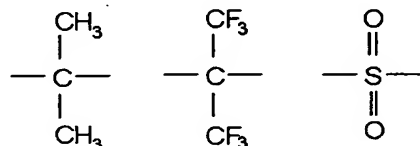


10

これらは、非共役性の基で置換されていてもよく、また、Rは、連結基を表し、例えば以下のものが好適に挙げられる。

【0081】

【化13】



20

【0082】

前記構造式(8)中、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素環基、又は芳香族複素環基を表し、これらは置換基で更に置換されていてもよい。

30

前記構造式(8)中、nは、整数を表し、2又は3が好適に挙げられる。

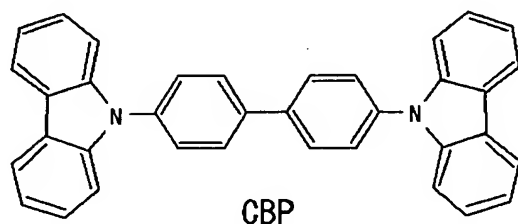
【0083】

前記構造式(8)で表されるカルbazol誘導体の中でも、Arが、ベンゼン環が単結合を介して2つ連結された芳香族基であり、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ が水素原子であり、 $n=2$ であるもの、即ち、下記構造式(9)で表される4,4'-ビス(9-カルbazolリル)ービフェニル(CBP)及びその誘導体から選択されるものが、発光効率等に特に優れる点で好ましい。

【0084】

【化14】

40

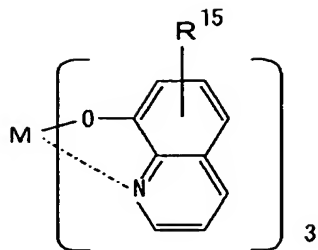


構造式(9)

【0085】

50

【化 1 5】



構造式 (10)

10

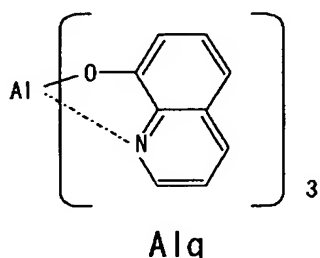
ただし、前記構造式 (10) 中、 $R^{15}$  は、水素原子又は一価炭化水素基を表す。

【0086】

前記構造式 (10) で表されるオキシシキニ錯体の中でも、下記構造式 (11) で表されるアルミニウムキノリン錯体 (Alq) (主発光波長 = 530 nm) が好ましい。

【0087】

【化 1 6】

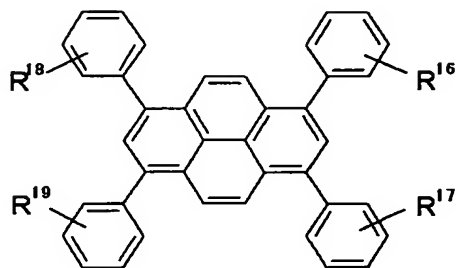


構造式 (11)

20

【0088】

【化 1 7】



構造式 (12)

30

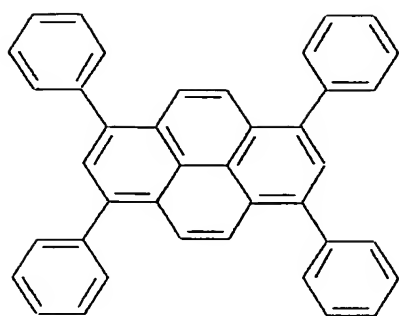
ただし、前記構造式 (12) 中、 $R^{16} \sim R^{19}$  は、互いに同一であってもよいし異なってもよく、水素原子又は置換基を表す。該置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基が好適に挙げられ、これらは更に置換基で置換されていてもよい。

40

前記構造式 (12) で表される 1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンの中でも、 $R^{16} \sim R^{19}$  が水素原子である、即ち、下記構造式 (13) で表される 1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンが、発光効率等に特に優れる点で好ましい。

【0089】

【化 1 8】



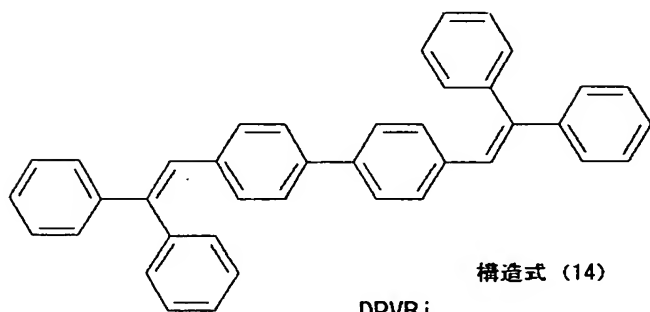
構造式 (13)

1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン

10

【0090】

【化19】



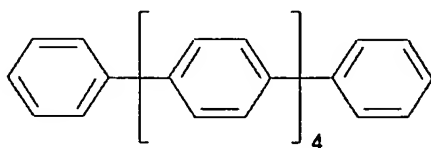
構造式 (14)

DPVBi

20

【0091】

【化20】



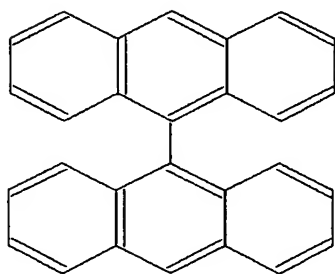
構造式 (15)

P-セキシフェニル

30

【0092】

【化21】



9, 9' -ビアントリル

構造式 (16)

40

【0093】

ー正孔ブロック層ー

前記正孔ブロック層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記正極から注入された正孔を障壁する機能を有しているものが好ましい。

前記正孔ブロック層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

50

## 【0094】

前記有機EL素子が前記正孔ブロック層を有していると、正極側から輸送されてきた正孔が該正孔ブロック層でブロックされ、負極から輸送されてきた電子は該正孔ブロック層を通過して前記発光層に到達することにより、該発光層で効率良く電子と正孔との再結合が生じるため、該発光層以外の有機薄膜層での前記正孔と前記電子との再結合を防ぐことができ、目的とする発光材料からの発光が効率的に得られる。

前記正孔ブロック層は、前記発光層と前記電子輸送層との間に配置されるのが好ましい。

## 【0095】

前記正孔ブロック層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常1～500nm程度であり、10～50nmが好ましい。 10

前記正孔ブロック層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

前記正孔ブロック層は、蒸着法により形成することができる。

## 【0096】

－電子輸送層－

前記電子輸送層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記負極からの電子を輸送する機能、前記正極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものが好ましい。

## 【0097】

前記電子輸送層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記アルミニウムキノリン錯体（Alq）等のキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体など、などが挙げられる。 20

## 【0098】

前記電子輸送層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常1～500nm程度であり、10～50nmが好ましい。

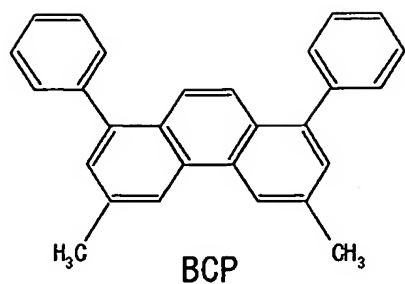
前記電子輸送層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

## 【0099】

この場合、前記発光層に隣接する該電子輸送層に用いる電子輸送材料としては、前記1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物よりも光吸収端が短波長である電子輸送材料を用いることが、有機EL素子中の発光領域を前記発光層に限定し、前記電子輸送層からの余計な発光を防ぐ観点からは好ましい。前記1, 3, 6, 8-四置換ピレン化合物よりも光吸収端が短波長である電子輸送材料としては、例えば、フェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などが挙げられ、下記構造式（18）で表される2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン（BCP）、2-（4-tert-ブチルフェニル）-5-（4-ビフェニルイル）-1, 3, 4-オキサジアゾール、3-フェニル-4-（1-ナフチル）-5-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、3-（4-tert-ブチルフェニル）-4-フェニル-5-（4'-ビフェニルイル）-1, 2, 4-トリアゾール、などが好適に挙げられる。 30 40

## 【0100】

## 【化22】

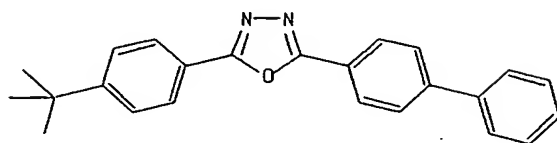


構造式 (18)

【 0 1 0 1 】

10

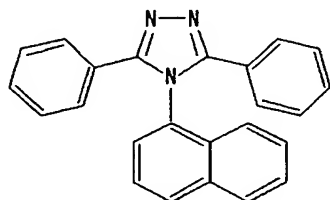
【 化 2 3 】

2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)  
-1,3,4-オキサジアゾール

20

【 0 1 0 2 】

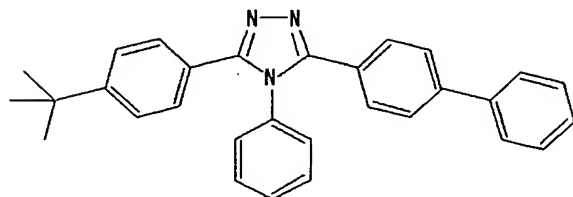
【 化 2 4 】

3-フェニル-4-(1-ナフチル)  
-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール

30

【 0 1 0 3 】

【 化 2 5 】

3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル  
-5-(4'-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾール

40

前記電子輸送層は、蒸着法により形成することができる。

【 0 1 0 4 】

— 電子注入層 —

前記電子注入層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記負極からの電子を注入し、電子輸送層へ輸送する機能、を有しているものが好ましい。

50

## 【0105】

前記電子注入層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属フッ化物、フッ化ストロンチウム等のアルカリ土類金属フッ化物、などが挙げられる。

## 【0106】

前記電子注入層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常0.1～10nm程度であり、前記有機薄膜層への電子の注入し易さの点で、0.5～2nmが好ましい。

前記電子注入層は、蒸着法により形成することができる。

## 【0107】

－負極－

前記負極としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記有機薄膜層に、具体的には該有機薄膜層が前記発光層のみを有する場合には該発光層に、該有機薄膜層が更に前記電子輸送層を有する場合には該電子輸送層に、該有機薄膜層及び該負極間に電子注入層を有する場合には該電子注入層に、電子を供給することができるものが好ましい。

## 【0108】

前記負極の材料としては、特に制限はなく、前記電子輸送層、前記発光層などの該負極と隣接する層乃至分子との密着性、イオン化ポテンシャル、安定性等に応じて適宜選択することができ、例えば、金属、金属酸化物等の導電性化合物、これらの混合物などが挙げられる。

## 【0109】

前記負極の材料の具体例としては、アルカリ金属（例えばLi、Na、K、Csなど）、アルカリ土類金属（例えばMg、Caなど）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金又はそれらの混合金属、リチウム－アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム－銀合金又はそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、これらの合金、などが挙げられる。

## 【0110】

これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、仕事関数が4eV以下の材料が好ましく、アルミニウム、リチウム－アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム－銀合金又はそれらの混合金属、などがより好ましい。

## 【0111】

前記負極の厚みとしては、特に制限はなく、該負極の材料等に応じて適宜選択することができるが、1～10000nmが好ましく、20～200nmがより好ましい。

## 【0112】

前記負極は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

## 【0113】

前記負極の材料として2種以上を併用する場合には、該2種以上の材料を同時に蒸着し、合金電極等を形成してもよいし、予め調製した合金を蒸着させて合金電極等を形成してもよい。

## 【0114】

前記正極及び前記負極の抵抗値としては、低い方が好ましく、数百Ω/□以下であるのが好ましい。

## 【0115】

－その他の層－

本発明の有機EL素子は、目的に応じて適宜選択したその他の層を有していてもよく、該その他の層としては、例えば、保護層、などが好適に挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0116】

前記保護層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、水分や酸素等の有機EL素子を劣化促進させる分子乃至物質が有機EL素子内に侵入することを抑止可能であるものが好ましい。

## 【0117】

前記保護層の材料としては、例えば、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、SiN、SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>等の窒化物、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質などが挙げられる。

10

## 【0118】

前記保護層は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

20

## 【0119】

本発明の有機EL素子の発光色としては、特に制限はなく、目的に応じて前記発光層の材料を適宜選択することにより、所望の発光色とすることができる。

本発明の有機EL素子の印加電圧の観点からは、電圧10V以下で発光することが望まれ、7V以下で発光するのが好ましく、5V以下で発光するのがより好ましい。

本発明の有機EL素子の発光輝度としては、実用上の観点からは、印加電圧10Vにおいて、100cd/m<sup>2</sup>以上であるのが好ましく、500cd/m<sup>2</sup>以上であるのがより好ましく、1000cd/m<sup>2</sup>以上であるのが特に好ましい。

## 【0120】

本発明の有機EL素子は、例えば、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダー表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができるが、後述する本発明の有機ELディスプレイに特に好適に使用することができる。

30

## 【0121】

本発明の有機EL素子の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法、例えば、蒸着法により、以下の本発明の有機EL素子を好適に製造することができる。

## 【0122】

（有機EL素子の製造方法）

本発明の有機EL素子の製造方法は、本発明の前記有機EL素子の製造方法であって、▲1▼少なくとも2種の低分子化合物を正極上に共蒸着することにより正極接触層を形成する正極接触層形成工程を含む第一態様、▲2▼少なくとも2種の低分子化合物を正極上に交互に真空蒸着することにより連続積層して正極接触層を形成する正極接触層形成工程を含む第二態様、▲3▼少なくとも2種の前記有機低分子化合物をシャドーマスクにより、正極上に塗り分けられた一画素の正極接触層を形成する正極接触層形成工程を含む第三態様、のいずれかである。

40

前記第一態様乃至第三態様において、前記正極接触層形成工程以外の工程としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。

前記低分子化合物としては、上述の有機低分子化合物及び上述の無機化合物から選択されるものが好適に挙げられる。

## 【0123】

50



前記第一態様における前記共蒸着法は、複数の蒸着源から分子を真空中で同時に飛ばす方法である。

前記蒸着源から飛ばす分子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記有機低分子化合物を少なくとも2種、前記有機低分子化合物及び前記無機化合物、などが挙げられる。

前記共蒸着の条件、装置等としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができる。

なお、前記第一態様においては、前記共蒸着法の代わりにフラッシュ蒸着法を用いてもよい。

#### 【0124】

ここで、前記第一態様の一例について説明する。まず、前記正極としてのITO電極を形成したガラス基板を、水、アセトン及びイソプロピルアルコールにて超音波洗浄し、UVオゾン処理する。その後、このITO電極上に前記正孔注入層兼輸送層としてのトリフェニルジアミン(TPD)100モル%に対し、20モル%の銅フタロシアニン(CuPc)を混合した混合物を厚みが150nmとなるように共蒸着法により被覆する。次に、tris(8-hydroxyquinolino)aluminum(Alq<sub>3</sub>)を蒸着速度0.1nm/sの条件にて厚みが50nmとなるように前記正孔注入層兼輸送層上に蒸着して前記発光層兼電子輸送層を形成する。そして、Al-Li合金(Liの含有量=0.5質量%)を蒸着速度0.2nm/sの条件にて厚みが50nmとなるように前記発光層兼電子輸送層上に蒸着して前記負極を形成することにより、有機EL素子が製造される。

10

20

#### 【0125】

前記第二態様における前記真空蒸着法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法の中から選択することができる。

前記真空蒸着の条件、装置等としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができる。

前記第二態様の一例について説明する。例えば、まず、前記正極としてのITO電極を形成したガラス基板を、水、アセトン及びイソプロピルアルコールにて超音波洗浄し、UVオゾン処理する。その後、このITO電極上に、トリフェニルジアミン(TPD)と銅フタロシアニン(CuPc)とをそれぞれ10nmの厚みで交互に真空蒸着法により積層(CuPcを8層、TPDを7層)し、合計の厚みが150nmである積層構造の前記正孔注入層兼輸送層を形成する。次に、tris(8-hydroxyquinolino)aluminum(Alq<sub>3</sub>)を蒸着速度0.1nm/sの条件にて厚みが50nmとなるように前記正孔注入層兼輸送層上に蒸着して前記発光層兼電子輸送層を形成する。そして、Al-Li合金(Liの含有量=0.5質量%)を蒸着速度0.2nm/sの条件にて厚みが50nmとなるように前記発光層兼電子輸送層上に蒸着して負極を形成することにより、有機EL素子が製造される。

30

#### 【0126】

前記第三態様における前記塗り分けは、目的に応じて適宜選択した方法に従って行うことができ、例えば、金属製のシャドーマスクを用いて蒸着法により行うことができる。具体的には、前記正孔注入性化合物類から選択された2種以上の化合物をシャドーマスク(開口径:50×100μm<sup>2</sup>)を移動(例えば50μm)する毎に順次蒸着させることにより行うことができる。

40

#### 【0127】

以上の本発明の有機EL素子の製造方法によると、本発明の前記有機EL素子を極めて効率的にかつ容易に製造することができる。

#### 【0128】

(有機ELディスプレイ)

本発明の有機ELディスプレイは、本発明の前記有機EL素子を少なくとも用いていること以外には特に制限はなく、公知の構成を適宜採用することができる。

50

## 【0129】

前記有機ELディスプレイは、単色発光のものであってもよいし、多色発光のものであってもよいし、フルカラータイプのものであってもよい。

## 【0130】

前記有機ELディスプレイをフルカラータイプのものである方法としては、例えば「月刊ディスプレイ」、2000年9月号、33～37ページに記載されているように、色の3原色（青色（B）、緑色（G）、赤色（R））に対応する光をそれぞれ発光する有機EL素子を基板上に配置する3色発光法、白色発光用の有機EL素子による白色発光をカラーフィルターを通して3原色に分ける白色法、青色発光用の有機EL素子による青色発光を蛍光色素層を通して赤色（R）及び緑色（G）に変換する色変換法、などが知られている 10

## 【0131】

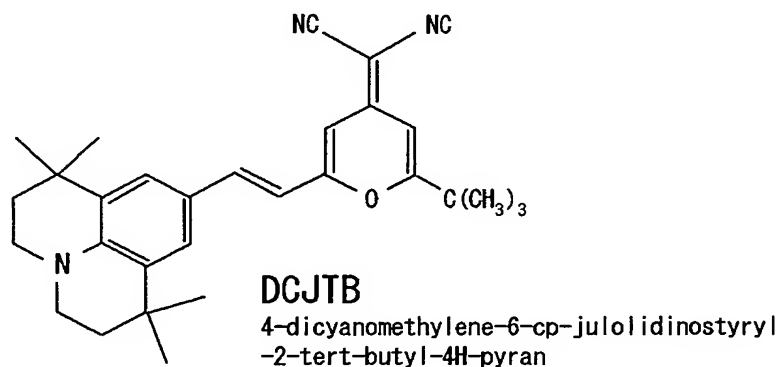
前記3色発光法によりフルカラータイプの有機ELディスプレイを製造する場合には、青色発光用の有機EL素子、赤色発光用の有機EL素子及び緑色発光用の有機EL素子が必要になる。

## 【0132】

前記赤色発光用の有機EL素子としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば層構成が、ITO（正極）／前記NPD／下記式で表されるDCJTB 1%アルミニウムキノリン錯体（Alq）／前記Alq／Al-Li（負極）、であるものなどが好適に挙げられる。前記DCJTBは、4-dicyanomethylene-6-cp-julolidinostyryl-2-tert-butyl-4H-pyranである。なお、前記Alqは先に示した通りである。 20

## 【0133】

## 【化26】



30

## 【0134】

前記緑色発光用の有機EL素子としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、層構成が、ITO（正極）／前記NPD／ジメチルキナクドリン 1%前記Alq／前記Alq／Al-Li（負極）、であるものなどが好適に挙げられる。 40

## 【0135】

前記青色発光用の有機EL素子としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、層構成が、ITO（正極）／前記NPD／スチリルアミン誘導体4.5%・スチリルアリーレン誘導体／前記Alq／Al-Li（負極）、であるものなどが好適に挙げられる。

## 【0136】

前記有機ELディスプレイの態様としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、「日経エレクトロニクス」、No. 765, 2000年3月13日号、55～62ページに記載されているような、パッシブマトリクスパネル、アクテ 50

ィブマトリクスパネルなどが好適に挙げられる。

【0137】

前記パッシブマトリクスパネルは、例えば、図3に示すように、ガラス基板12上に、互いに平行に配置された帯状の正極14（例えばITO電極）を有し、正極14上に、互いに順番に平行にかつ正極14と略直交方向に配置された帯状の青色発光用の有機薄膜層24、緑色発光用の有機薄膜層26及び赤色発光用の有機薄膜層28を有し、青色発光用の有機薄膜層24、緑色発光用の有機薄膜層26及び赤色発光用の有機薄膜層28上に、これらと同形状の負極22を有してなる。

【0138】

前記パッシブマトリクスパネルにおいては、例えば、図4に示すように、複数の正極14からなる正極ライン30と、複数の負極22からなる負極ライン32とが互いに略直行方向に交差して回路が形成されている。各交差点に位置する、青色発光用、緑色発光用及び赤色発光用の各有機薄膜層24、26及び28が画素として機能し、各画素に対応して有機EL素子34が複数存在している。該パッシブマトリクスパネルにおいて、正極ライン30における正極14の1つと、負極ライン32における負極22の1つとに対し、定電流源36により電流を印加すると、その際、その交差点に位置する有機薄膜層に電流が印加され、該位置の有機EL薄膜層が発光する。この画素単位の発光を制御することにより、容易にフルカラーの画像を形成することができる。

【0139】

前記アクティブマトリクスパネルは、例えば、図5に示すように、ガラス基板12上に、走査線、データライン及び電流供給ラインが碁盤目状に形成されており、碁盤目状を形成する走査線等に接続され、各碁盤目に配置されたTFT回路40と、TFT回路40により駆動可能であり、各碁盤目中に配置された正極14（例えばITO電極）とを有し、正極14上に、互いに順番に平行に配置された帯状の青色発光用の有機薄膜層24、緑色発光用の有機薄膜層26及び赤色発光用の有機薄膜層28を有し、青色発光用の有機薄膜層24、緑色発光用の有機薄膜層26及び赤色発光用の有機薄膜層28上に、これらを全部覆うようにして配置された負極22を有してなる。青色発光用の有機薄膜層24、緑色発光用の有機薄膜層26及び赤色発光用の有機薄膜層28は、それぞれ、正孔輸送層16、発光層18及び電子輸送層20を有している。

【0140】

前記アクティブマトリクスパネルにおいては、例えば、図6に示すように、複数平行に設けられた走査線46と、複数平行に設けられたデータライン42及び電流供給ライン44とが互いに直交して碁盤目を形成しており、各碁盤目には、スイッチング用TFT48と、駆動用TFT50とが接続されて回路が形成されている。駆動回路38から電流を印加すると、碁盤目毎にスイッチング用TFT48と駆動用TFT50とが駆動可能となっている。そして、各碁盤目は、青色発光用、緑色発光用及び赤色発光用の各有機薄膜素子24、26及び28が画素として機能し、該アクティブマトリクスパネルにおいて、横方向に配置された走査線46の1つと、縦方向に配置された電流供給ライン44とに対し、駆動回路38から電流を印加すると、その際、その交差点に位置するスイッチング用TFT48が駆動し、それに伴い駆動用TFT50が駆動し、該位置の有機EL素子52が発光する。この画素単位の発光を制御することにより、容易にフルカラーの画像を形成することができる。

【0141】

本発明の有機ELディスプレイは、例えば、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダー表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができる。

【0142】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものでは

10

20

30

40

50

ない。

【0143】

(実施例1)

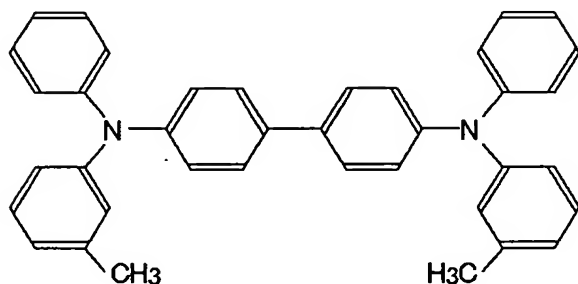
ー有機EL素子の作製ー

前記有機薄膜層が積層されてなる有機EL素子を以下のようにして作製した。即ち、まず、前記正極としてのITO電極を形成したガラス基板を、水、アセトン及びイソプロピルアルコールにて超音波洗浄し、UVオゾン処理した。その後、このITO電極上に、下記構造式(1)に示すトリフェニルジアミン(TPD)100モル%に対し、20モル%の下記構造式(2)に示す銅フタロシアニン(CuPc)を混合した混合物を、厚みが150nmとなるように共蒸着法により被覆して前記正孔注入層兼輸送層を形成した。次に、前記正孔注入層兼輸送層上に、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(アルミニウムキノリン錯体:Alq<sub>3</sub>)を蒸着速度0.1nm/sの条件にて、厚みが50nmとなるように蒸着して前記発光層兼電子輸送層を形成した。そして、前記発光層兼電子輸送層上に、Al-Li合金(Liの含有量=0.5質量%)を蒸着速度0.2nm/sの条件にて、厚みが50nmとなるように蒸着して前記負極を形成することにより、図2に示すような積層型の有機EL素子を作製した。

10

【0144】

【化27】

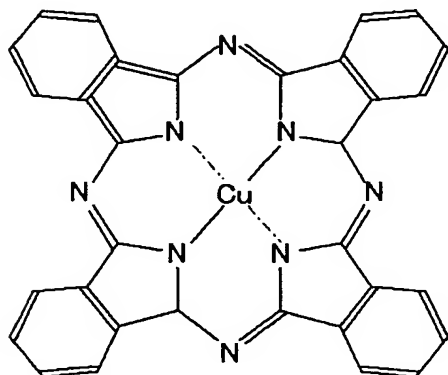


構造式(1)

20

【0145】

【化28】



構造式(2)

30

40

【0146】

ー表面粗さの測定ー

前記正孔注入層兼輸送層の表面粗さを測定するため、実施例1において、ITO電極上にトリフェニルジアミン(TPD)100モル%に対し20モル%の銅フタロシアニン(C

50

u P c) を混合した混合物を 150 nm の厚みとなるように共蒸着法で被覆した段階でこれを取り出し、真空中において 80℃ で 1 時間アニール処理を行った。このアニール処理した基板について、大気中で、触針式段差計 (sloan technology corporation 製) を用いて表面粗さを測定したところ、表面粗さは 10 nm 以下であった。なお、触針式段差計の分解能は約 10 nm である。

また、比較実験として、ITO 電極上に銅フタロシアニン (Cu P c) を単独で 150 nm の厚さとなるように真空蒸着法で被覆したものに対し、80℃ で 1 時間アニール処理を行った。このアニール処理した基板についても、同様に表面粗さを測定したところ、表面粗さは 35 nm であった。

【0147】

10

(実施例 2)

ー有機 EL 素子の作製ー

実施例 1 において、前記正孔注入層兼輸送層を、トリフェニルジアミン (TPD) と銅フタロシアニン (Cu P c) とをそれぞれ 10 nm の厚みで交互に真空蒸着法により積層 (Cu P c を 8 層で厚み計 80 nm、TPD を 7 層で厚み計 70 nm) し、合計の厚みが 150 nm である積層構造 (交互積層構造) のものを形成した。一方、比較として、Cu P c (80 nm) と TPD (70 nm) とをこの順序で積層したもの (交互積層構造ではないもの) を形成した。これらを真空中において、80℃ で 1 時間アニール処理をした。前記正孔注入層兼輸送層の表面粗さを測定したところ、前者では 25 nm、後者では 35 nm であった。

20

【0148】

(実施例 3)

ー有機 EL 素子の作製ー

実施例 1 において、前記正孔注入層兼輸送層を、トリフェニルジアミン (TPD) と銅フタロシアニン (Cu P c) との混合物を用いて形成した代わりに、銅フタロシアニン (Cu P c) 100 モル% に対し 15 モル% のアクリル樹脂モノマーを混合した混合物を共蒸着法により、厚みが 150 nm となるように堆積し、低圧水銀ランプを用い 10 mW で 5 分間光照射処理を行った。その後、真空中で 80℃ で 1 時間アニール処理を行い、前記正孔注入層兼輸送層の表面粗さを測定したところ、表面粗さが 10 nm 以下であった。

30

【0149】

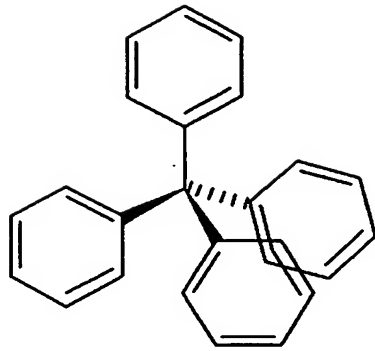
(実施例 4)

ー有機 EL 素子の作製ー

実施例 1 において、前記正孔注入層兼輸送層を、トリフェニルジアミン (TPD) 100 モル% に対し 8 モル% の下記構造式 (4) で示すテトラフェニルメタンを混合した混合物を共蒸着法により 200 nm の厚みとなるように堆積して形成した。比較として、前記正孔注入層兼輸送層を、前記 TPD を 200 nm 堆積して形成した。

【0150】

【化 29】



構造式 (4)

10

## 【0151】

これを真空中で100℃、1時間アニール処理し、前記正孔注入層兼輸送層の表面粗さを測定したところ、前者では、表面粗さが10nm以下であった。後者の比較では、45nm以下であった。

## 【0152】

(実施例5)

ー有機EL素子の作製ー

20

実施例1において、前記正孔注入層兼輸送層を、トリフェニルジアミン(TPD)100重量%に対し、無水ピロメリト酸(PMDA)0.5重量%と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)0.5重量%とを混合した混合物を200nmの厚みとなるように堆積して形成した。なお、無水ピロメリト酸(PMDA)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)とは、共蒸着により前記正極の表面で重合してポリイミド樹脂となる。また、比較として、前記正孔注入層兼輸送層を、前記TPDを200nm堆積して形成した。

これらを100℃で1時間アニール処理し、前記正孔注入層兼輸送層の表面粗さを測定したところ、前者では、表面粗さが10nm以下であった。後者の比較では、45nm以下であった。

30

## 【0153】

以上の結果から、前記有機薄膜層における前記正極と接する前記正極接触層(例えば、前記正孔注入層兼前記正孔輸送層)における表面粗さについては、単一の低分子化合物で形成した場合と、低分子化合物の混合物で形成又は該低分子化合物を積層して形成した場合とでは、後者の方が、該正極接触層において結晶化が生じ難いと判断された。これは、前記正孔輸送層等の前記正極接触層は、前記ガラス転移温度( $T_g$ )を境にして、その表面粗さが急激に増加することが報告されており(Thin solid films 273, 202 (1996))、また、前記正孔注入層兼輸送層における平滑性と発光効率とが密接に関係していることが報告されており(Appl. Phys. Lett. 56 (9), 799 (1990))、前記正極接触層における前記表面粗さは、混

40

合物層や積層で構成された場合の実効的な前記ガラス転移温度( $T_g$ )の指標とすることができるとのである。

また、比較実験の有機EL素子と、実施例の有機EL素子とを対比した結果、実施例の有機EL素子では、同一の駆動電圧で比較すると、発光輝度の経時低下が小さい(長寿命である)ことが確認された。ただし、初期輝度は異なる。

## 【0154】

ここで、本発明の好ましい態様を付記すると、以下の通りである。

(付記1) 正極及び負極の間に、積層された有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層における前記正極と接する正極接触層が、アミン類と、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類から選択される少なくとも1種の化合物とを含有することを特徴とす

50

る有機EL素子。

(付記2) アミン類と少なくとも1種の化合物との混合モル比(アミン類:少なくとも1種の化合物)が1:100~100:1である付記1に記載の有機EL素子。

(付記3) 正極及び負極の間に、積層された有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層における前記正極と接する正極接触層が、有機低分子化合物と無機化合物とを交互に積層した積層構造であることを特徴とする有機EL素子。

(付記4) 有機低分子化合物と無機化合物との混合モル比(有機低分子化合物:無機化合物)が1:100~100:1である付記3に記載の有機EL素子。

(付記5) 正極及び負極の間に、積層された有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層における前記正極と接する正極接触層が、異なる有機低分子化合物を積層した積層構造を有することを特徴とする有機EL素子。 10

(付記6) 積層構造が3層以上で形成された付記4から5のいずれかに記載の有機EL素子。

(付記7) 積層構造における各層の厚みが20nm以下である付記4から6のいずれかに記載の有機EL素子。

(付記8) 有機低分子化合物が、アミン類、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類から選択される少なくとも1種である付記3から7のいずれかに記載の有機EL素子。

(付記9) 無機化合物が、p型化合物半導体及びp型酸化物半導体から選択される少なくとも1種である付記3から8のいずれかに記載の有機EL素子。 20

(付記10) 正極及び負極の間に、積層された有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層における前記正極と接する正極接触層が、アミン類、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類から選択される少なくとも1種の有機低分子化合物と、正孔の移動を抑制する移動抑制化合物とを含有することを特徴とする有機EL素子。

(付記11) 移動抑制化合物が、立体構造化合物、蒸着重合性化合物、光重合性化合物及び熱重合性化合物から選択される少なくともいずれかである付記10に記載の有機EL素子。

(付記12) 立体構造化合物が、テトラアリアルメタンである付記11に記載の有機EL素子。

(付記13) 蒸着重合性化合物が、エポキシ樹脂モノマー、ポリケイ皮酸エステル樹脂モノマー、ポリカルベン樹脂モノマー、ポリアミド樹脂モノマー、ポリイミド樹脂モノマー、ポリアミドイミド樹脂モノマー、ポリカルボヒドライド樹脂モノマー、ポリカルボン酸クロリド樹脂モノマー、ポリアゾメチン樹脂モノマー、ポリ塩化ビニル樹脂モノマー、カーボネート樹脂モノマー、尿素樹脂モノマー、ポリスチレン樹脂モノマー、ポリアクリル樹脂モノマー及びポリウレタン樹脂モノマーから選択される少なくとも1種である付記11から12のいずれかに記載の有機EL素子。 30

(付記14) 光重合性化合物及び熱重合性化合物が、スチレン基含有モノマー、シロキサン基含有モノマー、ビニル基含有モノマー、アセチル基含有モノマー、アクリル基含有モノマー及びエポキシ基含有モノマーから選択される少なくとも1種である付記11から13のいずれかに記載の有機EL素子。 40

(付記15) 正極及び負極の間に、積層された有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層における前記正極と接する正極接触層が、単一画素内でパターン化されたことを特徴とする有機EL素子。

(付記16) パターン化が、格子状及び市松状のいずれかになされた付記15に記載の有機EL素子。

(付記17) パターン化が、アミン類、フタロシアニン類、ポルフィリン類及びカルバゾール類から選択される少なくとも2種の有機低分子化合物が塗り分けされてなされた付記15から16のいずれかに記載の有機EL素子。

(付記18) 正極接触層における表面粗さが、触針式段差計による測定で20nm以下である付記1から17のいずれかに記載の有機EL素子。 50

(付記 19) 正極接触層が、正孔注入層及び正孔注入層兼輸送層から選択される付記 1 から 18 のいずれかに記載の有機 EL 素子。

(付記 20) 正極及び負極が対向配置され、少なくとも一方が透明である付記 1 から 19 のいずれかに記載の有機 EL 素子。

(付記 21) 付記 1 から 20 のいずれかに記載の有機 EL 素子の製造方法であって、少なくとも 2 種の低分子化合物を正極上に共蒸着することにより正極接触層を形成する正極接触層形成工程を含むことを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

(付記 22) 正極接触層が熱重合性化合物を含有し、該正極接触層が加熱処理される付記 21 に記載の有機 EL 素子の製造方法。

(付記 23) 正極接触層が光重合性化合物を含有し、該正極接触層が光照射処理される付記 21 に記載の有機 EL 素子の製造方法。 10

(付記 24) 付記 1 から 20 のいずれかに記載の有機 EL 素子の製造方法であって、少なくとも 2 種の低分子化合物を正極上に真空蒸着法にて交互に連続積層することにより正極接触層を形成する正極接触層形成工程を含むことを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

(付記 25) 付記 1 から 20 のいずれかに記載の有機 EL 素子の製造方法であって、少なくとも 2 種の有機低分子化合物をシャドーマスクによる蒸着法にて塗り分けることにより、単一画素内でパターン化された正極接触層を形成する正極接触層形成工程を含むことを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

(付記 26) 付記 1 から 20 のいずれかに記載の有機 EL 素子を用いたことを特徴とする有機 EL ディスプレイ。 20

(付記 27) パッシブマトリクスパネル及びアクティブマトリクスパネルのいずれかである付記 26 に記載の有機 EL ディスプレイ。

#### 【0155】

#### 【発明の効果】

本発明によると、従来における問題を解決し、積層された有機薄膜層における正極接触層の結晶化が抑制され、電子的特性を損なうことなく熱的安定性が向上し、信頼性が高い有機 EL 素子、及び該有機 EL 素子の効率的な製造方法、並びに、画素の短絡がなく、発光輝度の経時的な低下が効果的に抑制され、信頼性が高い有機 EL ディスプレイを提供することができる。 30

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明の有機 EL 素子一例を示す概略断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の有機 EL 素子における層構成の一例を説明するための概略説明図である。

【図 3】図 3 は、パッシブマトリクス方式の有機 EL ディスプレイ（パッシブマトリクスパネル）の一構造例を説明するための概略説明図である。

【図 4】図 4 は、図 3 に示すパッシブマトリクス方式の有機 EL ディスプレイ（パッシブマトリクスパネル）における回路を説明するための概略説明図である。

【図 5】図 5 は、アクティブマトリクス方式の有機 EL ディスプレイ（アクティブマトリクスパネル）の一構造例を説明するための概略説明図である。 40

【図 6】図 6 は、図 5 に示すアクティブマトリクス方式の有機 EL ディスプレイ（アクティブマトリクスパネル）における回路を説明するための概略説明図である。

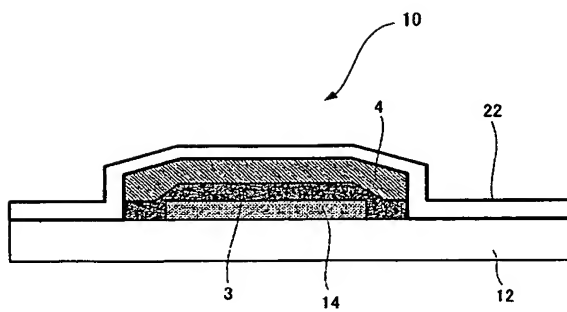
#### 【符号の説明】

- 1 有機 EL ディスプレイ
- 8 有機薄膜層
- 10 有機 EL 素子
- 12 ガラス基板
- 14 正極
- 16 正孔注入層兼輸送層
- 20 発光層兼電子輸送層

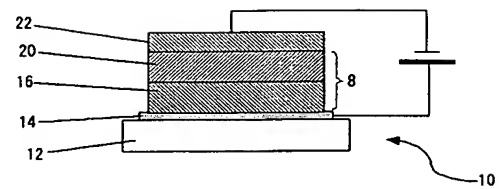


2 2	負極
2 4	青色発光用の有機薄膜層
2 6	緑色発光用の有機薄膜層
2 8	赤色発光用の有機薄膜層
3 0	正極ライン
3 2	負極ライン
3 4	有機EL素子
3 6	定電流源
3 8	駆動回路
4 0	TFT回路
4 2	データライン
4 4	電源供給ライン
4 6	走査線
4 8	スイッチング用TFT
5 0	駆動用TFT

【図1】

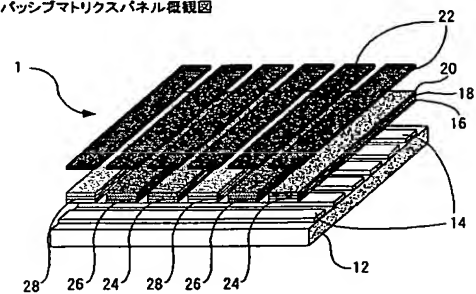


【図2】



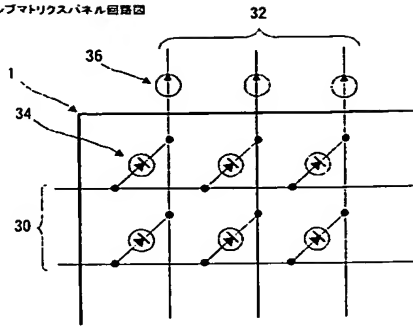
【図3】

パッシブマトリクスパネル概観図



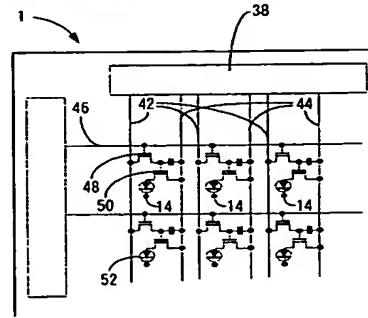
【図 4】

パッシブマトリクスパネル回路図



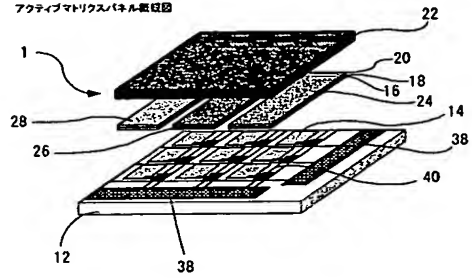
【図 6】

アクティブマトリクスパネル回路図



【図 5】

アクティブマトリクスパネル断面図



English Translation of JP2005-26121

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of Laid-Open Patent Application (A)

(11) Publication Number of Patent Application:

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 2005-26121  
(P2005-26121A)

(43) Publication Date of Application:

January 27, 2005

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: H05B 33/22, H05B 33/10, H05B 33/14

FI: H05B 33/22, H05B 33/22, H05B 33/10, H05B 33/14

D, C, A

Theme Code (reference): 3K007

Request for Examination: Not requested

Number of Claims: 5

OL

Total 33 pages

(21) Application Number:

Japanese Patent Application No. 2003-191523 (P2003-191523)

(22) Date of Filing: July 3, 2003

(71) Applicant: 000005223

Fujitsu Limited

4-1-1 Kamikodanaka, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa

(74) Representative: 100107515

Patent Attorney Koichi HIROTA

(72) Inventor: Ikuo KINOSHITA

c/o Fujitsu Limited

4-1-1 Kamikodanaka, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa

(72) Inventor: Kiyoshi OZAWA

c/o Fujitsu Limited

4-1-1 Kamikodanaka, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa

F Term (reference): 3K007, AB08, AB11, AB14, AB18, BA06, DB03, FA01

(54) [Title of the Invention]

Organic EL Element and Manufacturing the Same and Organic EL display

(57) [Abstract]

[Problem to be Solved] To provide an organic EL element or the like with high reliability and excellent light-emitting efficiency, of which a positive electrode contact

layer of a laminated organic thin film layer is prevented from crystallization and the thermal stability is improved without damaging the electric characteristics.

[Means for Solving the Problem] The organic EL element has a laminated organic thin film layer between a positive electrode and a negative electrode, and a positive electrode contact layer contacting with the positive electrode of the organic thin film layer is either (1) containing amines and at least one kind of compound selected from phthalocyanines, porphyrins and carbazoles, (2) containing an organic low molecular compound and an inorganic compound, (3) having a laminated structure in which different organic low molecular compounds are laminated, (4) containing at least one kind of organic low molecular compound selected from amines, phthalocyanines, porphyrins and carbazoles; and a movement-restraining compound restraining movement of holes, or (5) formed into a pattern in a single pixel.

[Selected Drawing]

[Scope of Claims]

[Claim 1]

An organic EL element characterized by comprising a laminated organic thin film layer between a positive electrode and a negative electrode, wherein a positive electrode contact layer contacting with the positive electrode of the organic thin film layer contains amines and at least one kind of compound selected from phthalocyanines, porphyrins and carbazoles.

[Claim 2]

An organic EL element characterized by comprising a laminated organic thin film layer between a positive electrode and a negative electrode, wherein a positive electrode contact layer contacting with the positive electrode of the organic thin film layer has a laminated structure in which an organic low molecular compound and an inorganic compound are laminated alternately.

[Claim 3]

An organic EL element characterized by comprising a laminated organic thin film layer between a positive electrode and a negative electrode, wherein a positive electrode contact layer contacting with the positive electrode of the organic thin film layer contains at least one kind of organic low molecular compound selected from amines, phthalocyanines, porphyrins and carbazoles; and a movement-restraining compound restraining movement of holes.

[Claim 4]

A method for manufacturing an organic EL element to form the organic EL element

according to any one of Claims 1 to 3, which is characterized by comprising the step of forming a positive electrode contact layer by codeposition of at least two kinds of low molecular compounds on a positive electrode.

[Claim 5]

An organic EL display using the organic EL element according to any one of Claims 1 to 3.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to an organic EL element with high reliability and excellent light-emitting efficiency, of which a positive electrode contact layer of a laminated organic thin film layer is prevented from crystallization and the thermal stability is improved without damaging the electric characteristics, and an efficient manufacturing method of the organic EL element; and an organic EL display with high reliability and high performance, having no short-circuiting of a pixel, of which time-course decrease in light-emitting luminance is effectively prevented.

[0002]

[Prior Art]

An organic EL element is characterized by being self-luminous, fast response and the like, and its application to a flat panel display is expected. Generally, the organic EL element has an organic thin film layer between a pair of electrodes. The organic thin film layer is generally designed to have a laminated structure in which a hole injection layer, a hole transport layer, a light-emitting layer, an electron transport layer and the like are laminated, from the viewpoint of spatially separating each function of charge injection, transport and recombination so as to improve light-emitting efficiency.

[0003]

As materials for the hole injection and transport layer or the hole injection layer, organic low molecular compounds such as phthalocyanines and aromatic amines, of which hole injection barrier is low and hole mobility is high, are widely used generally. However, in the case of these organic low molecular compounds, they are thermally unstable and there are following problems.

That is, as for a laminated organic EL element 10 shown in Fig. 1, an organic thin film layer including a hole injection and transport layer 3 and a light-emitting layer 4 is sandwiched between a positive electrode 14 and a negative electrode 22, and the hole injection and transport layer 3 of the organic EL element 10 is formed over a glass substrate 12 on which an indium tin oxide (ITO) as the positive electrode 14 is formed.

In the organic EL element 10, due to bumps on the ITO and heat treatment for lowering resistance of the ITO, roughness arises on a surface of the ITO, and the thickness of the hole injection and transport layer deposited thereon becomes uneven, sometimes. In this case, when a voltage is applied between the positive electrode 14 and the negative electrode 22, local concentration of a current occurs, and local heating occurs. At this time, in the case where materials constituting the organic thin film layer are the organic low molecular compounds of which glass-transition temperature (T<sub>g</sub>) is low and movement easily occurs, the organic thin film layer is crystallized, which leads to problems such as short-circuiting of a pixel and time-course decrease in luminance.

[0004]

Materials for the hole injection and transport layer and the hole injection layer which have been used conventionally are: N,N'-diphenyl-N,N'-bis (3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) of which the glass-transition temperature (hereinafter may be referred to as "T<sub>g</sub>") is 63 °C shown by the structure formula (1) below; N,N'-diphenyl-N,N'-bis (α-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (α-NPD) of which the T<sub>g</sub> is 95 °C; 1,1'-bis (4-di-para-tolylaminophenyl) cyclohexane (TPAC) of which the T<sub>g</sub> is 79 °C; 4,4',4''-tri [3-methylphenyl (phenyl) amino] triphenylamine (m-MTDATA) of which the T<sub>g</sub> is 75 °C; and the like. Any of these are organic low molecular compounds of which the T<sub>g</sub> is 100 °C or less and symmetry of molecules is high.

[0005]

[Chem 1]

[0006]

Furthermore, when materials for the hole injection and transport layer and the hole injection layer are the organic low molecular compounds of which planarity of molecules is high, having a structure in which associations between molecules are easy to occur, there is a problem that crystallization easily occurs. For example, in the case of copper phthalocyanine (CuPc) shown by the structure formula (2) below and has been used as a material for a hole injection layer conventionally, the planarity of molecules is high and an associate is easily formed, and furthermore the ionization potential (IP) is small, and it has an electric characteristic that holes can be injected efficiently. Therefore, in the case of a conventional organic EL element having a two-layer structure in which a hole injection layer is formed using the copper phthalocyanine and a hole transport layer is laminated thereon, there are problems that

crystallization occurs in the hole injection layer, roughness arises on the surface, and the thickness becomes uneven.

[0007]

[Chem 2]

[0008]

Then, as materials for the hole injection and transport layer and the hole injection layer, which do not have such problems, (A) a material which can improve the Tg, (B) a material having a steric hindrance structure restraining movement of molecules, without damaging electric characteristics required for these materials are considered, and use of 4,4',4''-tri [2-naphthyl (phenyl) amino] triphenylamine (2-TNATA (Tg= 113 °C): structure formula (3) below) as starburst structuring of a triphenylamine unit (refer to Nonpatent Document 1), a multimerized (tetrameric) triphenylamine unit (NTPA (Tg =148 °C: structure formula (4) below)) (refer to Nonpatent Document 2) and the like are proposed.

However, in the case of these materials, there is a problem that the electric characteristics such as ionization potential (IP) and hole mobility ( $\mu$ ) are changed by the change of molecular structure and it is difficult to control them in desired ranges.

[0009]

[Chem 3]

[0010]

[Chem 4]

[0011]

Furthermore, when newly obtaining (A) a material which can improve the Tg, or (B) a material having a steric hindrance structure restraining movement of molecules, maintaining the electric characteristics, by molecular design and molecular synthesis, as materials for the hole injection and transport layer and the hole injection layer, there is a problem that the time and cost increase greatly.

[0012]

On the contrary, an organic thin film light-emitting element provided with a hole injection layer where a hole injection material is dispersed in a high polymer compound

such as a polystyrene resin which is not crystallized by a heat treatment is proposed (refer to Patent Document 1). In addition, an organic EL element provided with a hole transport layer by applying a high molecular compound having a hole transport property directly on a positive electrode is also proposed. However, in these cases, film forming equipment (spin coat film forming equipment, ink-jet film forming equipment or the like, for example) is newly required. In addition, there are also problems that: since the hole injection and transport layer and the hole injection layer are formed under an atmospheric pressure, they are susceptible to the atmosphere, and reproducibility of the interfacial quality with a low molecular film deposited thereon becomes low; and, since the process is discontinuous with application and deposition mixed, the productivity is decreased.

[0013]

On the other hand, an organic electroluminescence element with the hole transport layer formed of two or more kinds of aromatic amines is proposed (refer to Patent Document 2). In the case of the organic electroluminescence element, since molecular structures of the two or more kinds of aromatic amines are similar to one another, when molecular weight of the aromatic amines is small, there is a possibility that steric hindrance does not function well, and when molecular weight of the aromatic amines is large, thermal decomposition occurs at the time of deposition, which is a problem. Furthermore, in this case, only a metal complex with 8-hydroxyquinoline as ligand can be used as a material for a light-emitting layer laminated thereon, so there is a problem that the versatility is low.

[0014]

In addition, an organic EL element with the hole injection layer and the hole transport layer containing a mixture of tertiary aromatic amine and polycyclic aromatic hydrocarbons compound is proposed (refer to Patent Document 3). However, in this case, planarity of the polycyclic aromatic hydrocarbons compound is too high, restraining effect of crystallization of the hole injection layer and the hole transport layer strongly depends on the mixing ratio of the polycyclic aromatic hydrocarbons compound and the tertiary aromatic amine, and reproducibility is low, which is a problem.

[0015]

Furthermore, an organic electroluminescence element with a buffer layer provided contacting with a negative electrode of a pair of electrodes containing a mixture of a porphyrin compound and a metal of which work function is 4.0 eV or more, or a mixture of an aromatic amine compound and a metal of which work function is 4.0 eV



or more is proposed (refer to Patent Document 4). However, in this case, the buffer layer is provided contacting with the negative electrode, not a positive electrode, so there is a problem that thermal stability of a positive electrode contact layer contacting with the positive electrode cannot be improved and crystallization cannot be restrained.

[0016]

Furthermore, an organic EL element with the hole injection layer containing an aromatic tertiary amine derivative or a phthalocyanine derivative is proposed (refer to Patent Document 5). However, in this case, the aromatic tertiary amine derivative or the phthalocyanine derivative can be only used by itself, and it is impossible to improve the Tg or restrain movement of molecules without damaging the electric characteristics required for the hole injection layer and the hole transport layer, which is a problem.

[0017]

Therefore, an organic EL element with high reliability, of which the positive electrode contact layer of the laminate-formed organic thin film layer is prevented from crystallization and the thermal stability is improved without damaging the electric characteristics has not been provided yet, in the present circumstances.

[0018]

[Nonpatent Document 1]

Appl. Phys. Lett., 75, 3252 (1999)

[Nonpatent Document 2]

SEI Technical Review, 158, 61, (1999)

[Patent Document 1]

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 5-21163

[Patent Document 2]

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 7-312289

[Patent Document 3]

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 10-255985

[Patent Document 4]

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 11-297474

[Patent Document 5]

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 11-265788

[0019]

[Problem to be Solved by the Invention]

The present invention is to solve problems of conventional cases and achieve the following object. That is, it is an object of the invention to provide an organic EL element with high reliability, of which a positive electrode contact layer of a laminated

organic thin film layer is prevented from crystallization and the thermal stability is improved without damaging the electric characteristics and manufacturing method of the same, and an organic EL display with high reliability, having no short-circuiting of a pixel, of which time-course decrease in light-emitting luminance is effectively prevented.

[0020]

[Means for Solving the Problem]

Means for solving the problem are as described later in Additional Statements 1 to 27.

An organic EL element of the invention has a laminated organic thin film layer between a positive electrode and a negative electrode, and a positive electrode contact layer contacting with the positive electrode of the organic thin film layer is either (1) containing amines and at least one kind of compound selected from phthalocyanines, porphyrins and carbazoles, which is a first form, (2) containing an organic low molecular compound selected from compounds having a hole injection property, and an inorganic compound, which is a second form, (3) having a laminated structure in which different organic low molecular compounds selected from compounds having a hole injection property are laminated, which is a third form (4) containing at least one kind of organic low molecular compound selected from compounds having a hole injection property (amines, phthalocyanines, porphyrins and carbazoles); and a movement-restraining compound restraining movement of holes, which is a fourth form, or (5) having different organic compounds selected from the compounds having a hole injection property, arranged in a plane, adjacent to each other, which is a fifth form.

In the invention, amines, phthalocyanines, porphyrins and carbazoles are called "compounds having a hole injection property", sometimes.

As for the organic EL element, thermal stability of the positive electrode contact layer (the hole injection layer, the hole transport layer, the hole injection and transport layer, or the like, for example) contacting with the positive electrode is improved, and crystallization is restrained. As a result, the reliability is high.

[0021]

A manufacturing method of an organic EL element of the invention is a method for manufacturing the organic EL element of the invention, either (1) including the step of forming a positive electrode contact layer by codeposition of at least two kinds of low molecular compounds on a positive electrode, which is a first mode, (2) including the step of forming a positive electrode contact layer by continuously laminating at least two kinds of low molecular compounds alternately on a positive electrode by vacuum deposition, which is a second mode, or (3) including the step of forming a positive

electrode contact layer by applying at least two kinds of organic low molecular compounds spatially separately in a positive electrode corresponding to one pixel, using a shadow mask, which is a third mode.

In the manufacturing method of the organic EL element of the invention, the positive electrode contact layer is continuously formed effectively in the case of the first mode, the positive electrode contact layer is continuously laminated effectively in the case of the second mode, and the positive electrode contact layer is effectively applied separately in the case of the third mode.

[0022]

An organic EL display of the invention is made using the organic EL element of the invention.

Therefore, the organic EL display of the invention has high reliability, since the short-circuiting of a pixel and time-course decrease in light-emitting luminance are efficiently restrained.

[0023]

[Embodiments]

(Organic EL element)

An organic EL element of the invention has a laminated organic thin film layer between a positive electrode and a negative electrode, and also has other layers selected arbitrarily according to need.

The organic thin film layer has a laminated structure, and includes a positive electrode contact layer contacting with the positive electrode, a light-emitting layer, a negative electrode contact layer contacting with the negative electrode, and the like, for example.

[0024]

The positive electrode contact layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. A hole injection layer, a hole transport layer, a hole injection and transport layer and the like can be cited as the examples. Only one of them may be included, or two or more may be laminated.

In the former case, it is preferable that the hole injection and transport layer is included alone, and in the latter case, it is preferable that the hole injection layer and the hole transport layer are laminated on the positive electrode in this order.

The hole injection layer has a function of injecting holes from the positive electrode when an electric field is applied and transporting them to the hole transport layer, and the like. The hole transport layer has a function of transporting holes from the hole injection layer or the positive electrode when an electric field is applied, and the like. The hole injection and transport layer has both of these functions.

[0025]

In the invention, the positive electrode contact layer needs to be either (1) containing amines and at least one kind of compound selected from phthalocyanines, porphyrins and carbazoles, which is a first form, (2) containing an organic low molecular compound selected from the compounds having a hole injection property, and an inorganic compound, which is a second form, (3) having a laminated structure in which different organic low molecular compounds selected from the compounds having a hole injection property are laminated, which is a third form (4) containing at least one kind of organic low molecular compound selected from compounds having a hole injection property (amines, phthalocyanines, porphyrins and carbazoles); and a movement-restraining compound restraining movement of holes, which is a fourth form, or (5) formed into a pattern in a single pixel (having different organic compounds selected from the compounds having a hole injection property, arranged in a plane, adjacent to each other), which is a fifth form.

[0026]

In the case of the organic EL element of the invention, of which the positive electrode contact layer is either one of the first form to the fifth form, without newly obtaining materials for the hole injection layer and the hole injection and transport layer by molecular design and molecular synthesis, the glass-transition temperature ( $T_g$ ) of these layers can be improved, and thermal stability of the positive electrode contact layer can be improved, and furthermore, crystallization can be restrained.

In order to improve thermal stability of the positive electrode contact layer almost without changing ionization potential (IP) and mobility ( $\mu$ ) of the positive electrode contact layer, it is effective to mix two or more kinds of organic low molecular compounds having a hole injection property or a hole transport property in the positive electrode contact layer, and increase fluctuation of the composition, so that crystallization hardly occurs. At this time, as the two or more kinds of organic low molecular compounds selected from the compounds having a hole injection property, one which can keep an intermolecular distance long is preferable, in respect that the intermolecular interaction is small and homogeneous dispersion becomes possible, and the glass-transition temperature ( $T_g$ ) can be effectively improved.

[0027]

The organic low molecular compounds are preferably selected from amines, phthalocyanines, porphyrins and carbazoles.

In the case of the first form, it is necessary that the amines and at least one kind of compound selected from the phthalocyanines, the porphyrins and the carbazoles in the

organic low molecular compounds are used in combination so as to form the positive electrode contact layer.

In the case of the second form, it is necessary that the organic low molecular compound selected from the compounds having a hole injection property and an inorganic compound are used in combination so as to form the positive electrode contact layer.

In the case of the third form, it is necessary that the positive electrode contact layer having a laminated structure in which different organic low molecular compounds selected from the compounds having a hole injection property are laminated is formed.

As for the fourth form, it is necessary that the organic low molecular compound and a movement-restraining compound restraining movement of holes are used in combination so as to form the positive electrode contact layer. As for the fifth form, it is necessary that the positive electrode contact layer which is formed into a pattern in a single pixel (having different organic low molecular compounds selected from the compounds having a hole injection property, arranged in a plane, adjacent to each other) is formed.

In the case of the first form or the fifth form, at least two kinds of the organic low molecular compounds are contained in the positive electrode contact layer, and three or more kinds can be contained. In the cases of the second to fourth forms, at least one kind of the organic low molecular compound is contained in the positive electrode contact layer, and two or more kinds can be contained.

[0028]

The amines can be selected arbitrarily from known ones according to the object, without a special limitation. For example, N,N'-diphenyl-N,N'-bis (3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) shown by the structure formula (1) below, N,N'-diphenyl-N,N'-bis ( $\alpha$ -naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine ( $\alpha$ -NPD) shown by the structure formula (5) below, tri-tolyl-amine, tolyl-diphenylamine, N,N,N',N'-(4-methylphenyl)-1,1'-phenyl-4,4'-diamine, N,N,N',N'-(4-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, N,N'-diphenyl-N,N'-dinaphthyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, N,N'-(methylphenyl)-N,N'-(4-n-butylphenyl)-phenanthrene-9,10-diamine, N,N-bis (4-di-4-tolyl-aminophenyl)-4-phenyl-cyclohexane, and the like can be cited.

Each of them can be used by itself, or two or more kinds of them can be used in combination. Of these, N,N'-diphenyl-N,N'-bis

(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) shown by the structure formula (1) below, and N,N'-diphenyl-N,N'-bis ( $\alpha$ -naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine ( $\alpha$ -NPD) shown by the structure formula (5) below are preferable, in terms of electric

characteristics.

[0029]

[Chem 5]

[0030]

[Chem 6]

[0031]

The phthalocyanines can be selected arbitrarily from known ones according to the object, without a special limitation. For example, copper phthalocyanine (CuPc) shown by the structure formula (2) below, H<sub>2</sub>Pc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl<sub>2</sub>SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc and the like can be cited.

Each of them can be used by itself, or two or more kinds of them can be used in combination. Of these, copper phthalocyanine (CuPc) is preferable in terms of electric characteristics.

[0032]

[Chem 7]

[0033]

The porphyrins can be selected arbitrarily from known ones according to the object, without a special limitation. For example, porphin, etioporphin, mesoporphin, protoporphin, protoporphin zinc, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphin, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphin copper, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphin magnesium, 5,10,15,20-tetraphenylporphin, 5,10,15,20-tetraphenylporphin copper, 5,10,15,20-tetrapyritylporphin, 5,10,15,20-tetraazaporphyrin, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, 2,7,12,17-tetra-t-butyl-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, 5,10,15,20-tetraphenyl-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, 5,10,15,20-tetraphenyl-5,10,15,20-tetraazaporphyrin copper and the like can be cited.

Each of them can be used by itself, or two or more kinds of them can be used in combination. Of these, 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin is preferable.

[0034]

The carbazoles can be selected arbitrarily from known ones according to the object, without a special limitation. For example, carbazole, 3-aminocarbazole, 2-amino carbazole, 3-amino-N-9-ethyl carbazole, 9-methyl carbazole, 4H-pyrazino [2,3-b] carbazole, 7H-pyrazino [2,3-b] carbazole, and the like can be cited.

Each of them can be used by itself, or two or more kinds of them can be used in combination. Of these, carbazole is preferable.

[0035]

As for weight-average molecular weight ( $M_w$ ) of the organic low molecular compound, there is no special limitation, and it can be selected arbitrarily according to the object. For example, 200 or less is preferable.

When the weight-average molecular weight ( $M_w$ ) is over 200, the deposition dispersibility deteriorates, and uniform dispersion in the positive electrode contact layer may be impossible.

[0036]

As for hole mobility ( $\mu$ ) of the organic low molecular compound before dispersion or after polymerization treatment, there is no special limitation, and it can be selected arbitrarily according to the other object, but the larger it is, the more preferable.

When the hole mobility ( $\mu$ ) is less than  $10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , the hole injection property or the hole transport property may not be enough.

[0037]

In the case of the first form, as for a mixing molar ratio of the amines and at least one kind of organic low molecular compound selected from phthalocyanines, porphyrins and carbazoles (amines: organic low molecular compound), there is no special limitation and it can be selected arbitrarily according to the object. For example, 1: 100 to 100: 1 is preferable, in respect that fluctuation of the composition in the positive electrode contact layer increases (crystallization occurs less) and the glass-transition temperature ( $T_g$ ) can be improved. Especially, 5: 100 to 100: 5 is more preferable.

The closer the mixing molar ratio is to 100: 100, the more advantageous it is in respect that the fluctuation of the composition in the positive electrode contact layer increases (crystallization occurs less), the glass-transition temperature ( $T_g$ ) can be improved, and composition control by deposition becomes easier. On the other hand, when the mixing molar ratio is out of the above-described value range, the effect of improvement in the glass-transition temperature ( $T_g$ ) may not be enough.

[0038]

The inorganic compound can be selected arbitrarily from known ones according to the

object, without a special limitation. For example, a p-type compound semiconductor, a p-type oxide semiconductor and the like can be cited. In the case of the second form in which the inorganic compound and the organic low molecular compound are used in combination, controllability of the deposition amount of the inorganic compound is better than that of the organic low molecular compound, and a mixture of the inorganic compound and the organic low molecular compound is thermally stable and its heat conductance is good, which is effective in restraining crystallization of the hole contact layer. As for the inorganic compound, one kind can be used by itself, or two or more kinds can be used in combination.

[0039]

As the p-type compound semiconductor, sulfide of cadmium, sulfide of zinc, sulfide of lead, sulfide of silver, sulfide of antimony, sulfide of bismuth, selenide of cadmium, selenide of lead, telluride of cadmium, phosphide of zinc, phosphide of gallium, phosphide of indium, phosphide of cadmium, selenide of gallium-arsenic, selenide of copper-indium, sulfide of copper-indium, and the like can be cited as the examples. Each of them can be used by itself, or two or more kinds of them can be used in combination.

[0040]

As the p-type oxide semiconductor,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{TiSrO}_3$ ,  $\text{KTiO}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , sodium titanate, barium titanate, potassium niobate, and the like can be cited as the examples. Each of them can be used by itself, or two or more kinds of them can be used in combination.

[0041]

In the case of the second form, as for a mixing molar ratio of the organic low molecular compound and the inorganic compound (organic low molecular compound: inorganic compound), there is no special limitation and it can be selected arbitrarily according to the object. For example, 1: 100 to 100: 1 is preferable, in respect that fluctuation of the composition in the positive electrode contact layer increases (crystallization occurs less) and the glass-transition temperature ( $T_g$ ) can be improved. Especially, 5: 100 to 100: 5 is more preferable.

The closer the mixing molar ratio is to 100: 100, the more advantageous it is in respect that the fluctuation of the composition in the positive electrode contact layer increases (crystallization occurs less), the glass-transition temperature ( $T_g$ ) can be improved, and deposition becomes easier. On the other hand, when the mixing molar ratio is out of the above-described value range, the effect of improvement in the glass-transition



temperature (T<sub>g</sub>) may not be enough.

[0042]

In the case of the second form, the organic low molecular compound and the inorganic compound can be used in combination in the positive electrode contact layer, or the organic low molecular compound and the inorganic compound can be laminated alternately so that the positive electrode contact layer has a laminated structure.

[0043]

In the case where the positive electrode contact layer is designed to have the laminated structure, the thickness of each layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. However, the thinner it is, the more preferable, and 20 nm or less is preferable, and 10 nm or less is more preferable. Each can have the same thickness, or different thicknesses.

When the thickness of each layer described above is over 20 nm, the glass-transition temperature (T<sub>g</sub>) or the like of the positive electrode contact layer cannot be improved enough, and crystallization may not be retrained. Furthermore, holes may not flow to the light-emitting layer smoothly.

In the case where the positive electrode contact layer is designed to have the laminated structure, the number of laminations can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation.

[0044]

In the case of the third form, the positive electrode contact layer is formed to have a multilayer structure in which at least two kinds of the organic low molecular compounds are laminated alternately. In the positive electrode contact layer of this third form, although the same molecules are aligned in the same plane of each layer, when the thickness of each layer is thin, the structure is equivalent to a dispersed structure. As a result, crystallization hardly occurs in the positive electrode contact layer, and the glass-transition temperature (T<sub>g</sub>) can be improved.

[0045]

In the case of the third form, the thickness of each layer of the positive electrode contact layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. However, the thinner it is, the more preferable. In respect that the possibility of unevenness of each layer overlapping with each other in thickness direction is low, even when the unevenness is generated by a heat treatment, and influence of a current leakage due to the unevenness can be reduced, 20 nm or less is preferable, and 10 nm or less is more preferable. Each layer can have the same thickness, or different thicknesses.

When the thickness of each layer described above is over 20 nm, the glass-transition temperature (T<sub>g</sub>) or the like of the positive electrode contact layer cannot be improved enough, and crystallization may not be restrained. Furthermore, holes may not flow to the light-emitting layer smoothly.

[0046]

In the case of the third form, the number of laminations of the positive electrode contact layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation.

[0047]

In the case of the fourth form, as the movement-restraining compound mixed with the compounds having a hole injection property, a steric structure compound, a vapor deposition polymerization compound, a photo polymerization compound, a heat polymerization compound and the like can be preferably cited as the examples.

[0048]

The steric structure compound can be selected arbitrarily from known ones, according to the object, without a special limitation. For example, tetraarylmethanes such as tetraphenylmethane shown by the structure formula (4) below can be cited.

Each of them can be used by itself, or two or more kinds of them can be used in combination.

The steric structure compound has a steric structure (for example, the tetraphenylmethane has a tetrahedral structure), which is preferable in respect that fluctuation of the intermolecular distance increases (crystallization occurs less) and the glass-transition temperature (T<sub>g</sub>) can be improved when mixed with a molecule having another structure, and the positive electrode contact layer can be easily formed by deposition.

[0049]

[Chem 8]

[0050]

The vapor deposition polymerization compound can be selected arbitrarily from known ones, according to the object, without a special limitation. An epoxy resin monomer, a polycinnamate resin monomer, a polycarbene resin monomer, a polyamino resin monomer, a polyimide resin monomer, a polyamide-imide resin monomer, a polycarbohydrazide resin monomer, a polycarboxylic acid chloride resin monomer, a polyazomethine resin monomer, a polyvinyl chloride resin monomer, a carbonate resin monomer, an urea resin monomer, a polystyrene resin monomer, a polyacrylic resin

monomer, a polyurethane resin monomer, and the like can be cited as the examples.

Each of them can be used by itself, or two or more kinds of them can be used in combination. Of these, the polyimide resin monomer is preferable.

[0051]

The photo polymerization compound or the heat polymerization compound can be selected arbitrarily from known ones, according to the object, without a special limitation. A styrene group-containing monomer, a siloxane group-containing monomer, a vinyl group-containing monomer, an acetyl group-containing monomer, an epoxy group-containing monomer, an acrylic group-containing monomer and the like can be cited as the examples.

Each of them can be used by itself, or two or more kinds of them can be used in combination. Of these, the acrylic group-containing monomer is preferable.

[0052]

In the case where the vapor deposition polymerization compound, photo polymerization compound or the heat polymerization compound is used in the positive electrode contact layer, it is advantageous in respect that a network structure can be formed by performing a polymerizing treatment after a film is formed as the positive electrode contact layer, movement of molecules can be restrained effectively, crystallization hardly occurs, and the glass-transition temperature ( $T_g$ ) can be improved.

[0053]

In the case of the fourth form, as for a mixing molar ratio of the compounds having a hole injection property and the movement-restraining compound (compounds having a hole injection property: movement-restraining compound), there is no special limitation and it can be selected arbitrarily according to the object. For example, 1: 100 to 100: 1 is preferable, in respect that fluctuation of the composition in the positive electrode contact layer increases (crystallization occurs less) and the glass-transition temperature ( $T_g$ ) can be improved. Especially, 5: 100 to 100: 5 is more preferable.

The closer the mixing molar ratio is to 100: 100, the more advantageous it is in respect that the fluctuation of the composition in the positive electrode contact layer increases (crystallization occurs less), the glass-transition temperature ( $T_g$ ) can be improved, and composition control by deposition becomes easier. On the other hand, when the mixing molar ratio is out of the above-described value range, the effect of improvement in the glass-transition temperature ( $T_g$ ) may not be enough.

[0054]

In the case of the first form to the fourth form, the positive electrode contact layer is formed all over the surface of the positive electrode or on a part of the electrode surface.

In the case of the fifth form, different compounds having a hole injection property are spatially arranged on the surface of a positive electrode of the single pixel, adjacent to each other, so as to form the positive electrode contact layer.

In the case of the fifth form, it is preferable that the positive electrode contact layer is formed into a pattern with at least two kinds of organic low molecular compounds selected from the compounds having a hole injection property, applied separately. In this case, the separate application can be performed using a shadow mask, and in the same way as the case where the positive electrode contact layer is formed by the mixture or the case where the positive electrode contact layer is made to have the laminated structure, crystallization can be restrained effectively. In this case, it is preferable that the area of each pattern region in one pixel, which is formed by the separate application, is small, in order to restrain crystallization.

In the case where the positive electrode contact layer is formed by the separate application, the formation can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. A lattice pattern, a checkerboard pattern and the like can be preferably cited as the examples.

[0055]

The thickness of the positive electrode contact layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation, and 20 nm or less is preferable. In the case where the positive electrode contact layer has a laminated structure, the thickness of each layer is preferably the same.

When the thickness of the positive electrode contact layer is over 20 nm, the glass-transition temperature ( $T_g$ ) or the like of the positive electrode contact layer cannot be improved enough, and crystallization may not be restrained.

[0056]

The surface roughness of the positive electrode contact layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. For example, 20 nm or less measured by a probing type step-meter is preferable, and 15 nm or less is more preferable.

When the surface roughness is over 20 nm, influence of a current leakage due to unevenness of the surface may increase.

[0057]

As described above, an organic EL element of the invention has a laminated organic thin film layer between a positive electrode and a negative electrode, and has other layers selected arbitrarily according to need. A specific layer structure can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation, and the following (1) to

(15) can be preferably cited as the examples: (1) positive electrode/ hole injection layer/ hole transport layer/ light-emitting layer/ electron transport layer/ electron injection layer/ negative electrode; (2) positive electrode/ hole injection layer/ hole transport layer/ light-emitting layer/ electron transport layer/ negative electrode; (3) positive electrode/ hole injection and transport layer (hole transport layer)/ light-emitting layer/ electron transport layer/ electron injection layer/ negative electrode; (4) positive electrode/ hole injection and transport layer (hole transport layer)/ light-emitting layer/ electron transport layer/ negative electrode; (5) positive electrode/ hole injection layer/ hole injection and transport layer (hole transport layer)/ light-emitting and electron transport layer/ electron injection layer/ negative electrode; (6) positive electrode/ hole injection layer/ hole transport layer/ light-emitting and electron transport layer/ negative electrode; (7) positive electrode/ hole injection and transport layer (hole transport layer)/ light-emitting and electron transport layer/ electron injection layer/ negative electrode; (8) positive electrode/ hole transport layer/ light-emitting and electron transport layer/ negative electrode; (9) positive electrode/ hole injection layer/ hole transport and light-emitting layer/ electron transport layer/ electron injection layer/ negative electrode; (10) positive electrode/ hole injection layer/ hole transport and light-emitting layer/ electron transport layer/ negative electrode; (11) positive electrode/ hole injection and transport and light-emitting layer (hole transport and light-emitting layer)/ electron transport layer/ electron injection layer/ negative electrode; (12) positive electrode/ hole injection and transport and light-emitting layer (hole transport and light-emitting layer)/ electron transport layer/ negative electrode; (13) positive electrode/ hole injection and transport and light-emitting and electron transport layer (hole transport and light-emitting and electron transport layer)/ negative electrode; (14) positive electrode/ hole injection and transport layer/ light-emitting layer/ electron transport layer/ electron injection layer/ negative electrode; (15) positive electrode/ hole injection and transport layer/ light-emitting and electron transport layer/ negative electrode.

[0058]

In the case where the organic EL element has the hole blocking layer, in the (1) to (15), a layer structure in which the hole blocking layer is placed between the light-emitting layer and the electron transport layer is preferably used. In addition, in the (1) to (15), the hole injection layer or the hole injection and transport layer contacting with the positive electrode directly corresponds to the positive electrode contact layer. In the case where the hole transport layer is provided on the hole injection layer contacting with the positive electrode directly, especially the hole injection layer corresponds to the positive electrode contact layer.

[0059]

Here, an organic EL element having a structure of the (15) positive electrode/ hole injection and transport layer/ light-emitting and electron transport layer/ negative electrode is shown in Fig. 2. An organic EL element 10 has a layered structure in which a positive electrode 14 (an ITO electrode, for example) formed on a glass substrate 12, a hole injection and transport layer 16, a light-emitting and electron transport layer 20 and a negative electrode 22 (an Al-Li electrode, for example) are laminated in this order. The positive electrode 14 and the negative electrode 22 are connected to each other via a power supply. In this organic EL element 10, the hole injection and transport layer 16 and the light-emitting and electron transport layer 20 form an organic thin film layer 8.

[0060]

Hereinafter, each layer of the organic EL element of the invention, except the positive electrode contact layer, will be described.

[0061]

- Positive electrode -

The positive electrode can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation, but one which can supply holes (carriers) to the hole injection layer is preferable.

[0062]

A material for the positive electrode can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. An electro-conductive compound such as a metal and metal oxide, and a mixture of these can be cited as the examples, and of these, a material of which work function is 4 eV or more is preferable, in terms of easiness of injecting holes to the organic thin film layer.

As the specific examples of a material for the positive electrode, a conductive metal oxide such as tin oxide, zinc oxide, indium oxide and indium tin oxide (ITO), a metal such as gold, silver, chrome and nickel, a mixture or laminated body of these metal and conductive metal oxide, an inorganic conductive material such as copper iodide and copper sulfide, an organic conductive material such as polyaniline, polythiophene and polypyrrole, a laminated body of these and ITO, and the like can be cited. Each of them can be used by itself, or two or more kinds of them can be used in combination. Of these, a conductive metal oxide is preferable, and ITO is especially preferable, in terms of the productivity, conductivity, transparency and the like.

[0063]

The thickness of the positive electrode can be selected arbitrarily according to the

material and the like, without a special limitation. From the standpoint of balance between the electric resistance and light absorption, 1 to 5000 nm is preferable, and 20 to 200 nm is more preferable.

[0064]

The positive electrode is usually formed on a substrate of glass such as soda lime glass and alkali-free glass, transparent resin or the like.

In the case of using the glass as the substrate, the alkali-free glass or the soda lime glass provided with a barrier coat such as silica is preferable, from the standpoint of reducing eluting ions from the glass.

As for the thickness of the substrate, there is no special limitation as long as it is thick enough to maintain mechanical strength. However, in the case of using glass as the substrate, the thickness is usually 0.2 mm or more, and 0.7 mm or more is preferable.

[0065]

The positive electrode can be preferably formed by deposition, a wet film-forming method, an electron beam method, sputtering, reactive sputtering, an MBE (molecular beam epitaxy) method, a cluster ion beam method, an ion plating method, a plasma polymerization method (high-frequency excitation ion plating method), a molecular stacking method, an LB method, printing, a transfer method, a method in which dispersed substance of the ITO is applied by a chemical reaction method (sol-gel method or the like), and the like, for example.

The positive electrode can decrease a driving voltage of the organic EL element by performing cleaning or other treatments. As the other treatments, a UV-ozone treatment, a plasma treatment and the like can be preferably cited as the examples, in the case where a material of the positive electrode is ITO.

[0066]

- Light-emitting layer -

The light-emitting layer can get holes injected from the positive electrode, the hole injection layer, the hole transport layer or the like, and can get electrons injected from the negative electrode, the electron injection layer, the electron transport layer or the like, when an electric field is applied. Furthermore, it provides a space for recombination of the holes and the electrons, and contains a luminescence material which emits light of a desired color by recombination energy generated at the time of the recombination.

[0067]

The luminescence material can be selected arbitrarily from known ones according to the object, without a special limitation. A green luminescence material, a blue

luminescence material, a yellow luminescence material, a red luminescence material and the like can be cited as the examples.

The green luminescence material is not limited specially, as long as it can emit green light, and an alumiquinolium complex, a benzoquinolinol Be complex and the like can be cited as the examples.

The blue luminescence material is not limited specially, as long as it can emit blue light, and a benzoxazole Zn complex, a quinolinols complex and the like can be cited as the examples.

The yellow luminescence material is not limited specially, as long as it can emit yellow light, and a four-coordinated complex of 8-quinolinol with Zn and the like can be cited as the examples.

The red luminescence material is not limited specially, as long as it can emit red light, and DCM pigment (C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, Applied Physics Letters vol. 65, 3610 (1989)), a porphin compound or porphyrin compound with red fluorescent luminescence (Japanese Patent Laid-Open Publication No. 9-13024, Japanese Patent Laid-Open Publication No. 9-296166, Japanese Patent Laid-Open Publication No. 11-251061, Japanese Patent Laid-Open Publication No. 11-251062, International Publication No. WO98/00474), a bisanthrene compound with red fluorescent luminescence (Japanese Patent Laid-Open Publication No. 11-144868) and the like can be cited as the examples.

[0068]

The light-emitting layer can be formed according to a known method, and for example, it can be preferably formed by deposition.

[0069]

As for the thickness of the light-emitting layer, 1 to 50 nm is preferable, and 3 to 20 nm is more preferable.

When the thickness of the light-emitting layer is within the preferable range, light-emitting efficiency of the light emitted by the organic EL element is enough. When the thickness of the light-emitting layer is within the more preferable range, it is advantageous in respect that the above-described effect is outstanding.

[0070]

The light-emitting layer can be designed as a light-emitting and electron transport layer or a light-emitting and hole transport layer which has functions of the hole transport layer, the electron transport layer and the like also.

It is preferable that the light-emitting layer, or the light-emitting and electron transport layer, light-emitting and hole transport layer or the like contains the luminescence



material as a guest material, and that a luminescence wavelength of the host material is in the vicinity of a light absorption wavelength of the guest material.

[0071]

In the case where the guest material and the host material are used in combination, when organic EL luminescence is generated, the host material is excited first. And, in the case where the luminescence wavelength of the host material overlaps with the absorption wavelength of the guest material, excitation energy transfers from the host material to the guest material effectively, the host material returns to the ground state without emitting light, and only the guest material which has become the excited state emits the excitation energy as light, which means the light-emitting efficiency is excellent.

[0072]

In addition, generally, in the case where luminous molecules exist as a single film or in a thin film at a high concentration, an interaction among the luminous molecules occurs by the luminous molecules moving closer to each other, and a phenomenon where light-emitting efficiency decreases, which is called "concentration quenching" occurs. However, in the case where the guest material and the host material are used in combination, the "concentration quenching" is restrained effectively since the guest compound is dispersed in the host compound at a relatively low concentration, which is advantageous in respect that the light-emitting efficiency is excellent.

[0073]

The host material can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation, and a material of which the luminescence wavelength is in the vicinity of the light absorption wavelength of the guest material is preferable.

[0074]

The low molecular host material can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation, and an aromatic amine derivative shown by the structure formula (6) below, a carbazole derivative shown by the structure formula (8) below, an oxine complex shown by the structure formula (10) below, a 1,3,6,8-tetraphenylpyrene compound shown by the structure formula (12) below, a distyrylarylene derivative shown by the structure formula (14) below, p-sexiphenyl shown by the structure formula (15) below, 9,9'-biantolyl shown by the structure formula (16) and the like can be preferably cited as the examples.

[0075]

[Chem 9]

[0076]

In the structure formula (6), “n” shows an integer 2 or 3. “Ar” shows a divalent or trivalent aromatic group, or a heterocyclic aromatic group. “R<sup>11</sup>” and “R<sup>12</sup>” can be the same as each other, or different from each other, and show a monovalent aromatic group or a heterocyclic aromatic group. The monovalent aromatic group or heterocyclic aromatic group can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation.

[0077]

Of the aromatic amine derivative shown by the structure formula (6), N,N'-dinaphthyl-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (NPD) shown by the structure formula (7) and the derivative are preferable.

[0078]

[Chem 10]

[0079]

[Chem 11]

In the structure formula (8), “Ar” shows a divalent or trivalent group including an aromatic ring, or a divalent or trivalent group including a heterocyclic aromatic ring, shown below.

[0080]

[Chem 12]

These can be substituted by a group with a nonconjugate property. In addition, “R” shows a coupling group, and those shown below can be preferably cited as the examples.

[0081]

[Chem 13]

[0082]

In the structure formula (8), “R<sup>13</sup>” and “R<sup>14</sup>” independently show a hydrogen atom, a

halogen atom, an alkyl group, an aralkyl group, an alkenyl group, an aryl group, a cyano group, an amino group, an acyl group, an alkoxycarbonyl group, a carboxyl group, an alkoxy group, an alkylsulfonyl group, a hydroxyl group, an amido group, an aryloxy group, an aromatic hydrocarbon ring group, or an aromatic heterocyclic group, and these can be further substituted by a substitution group.

In the structure formula (8), "n" shows an integer, and 2 or 3 is preferable.

[0083]

Of the carbazole derivative shown by the structure formula (8), one with "Ar" as an aromatic group in which two benzene rings are connected via a single bond, and "R<sup>13</sup>" and "R<sup>14</sup>" as hydrogen atoms, and with n=2, that is, 4,4'-bis (9-carbazolyl)-biphenyl (CBP) shown by the structure formula (9) below and one selected from the derivatives are preferable in respect that these are excellent especially in light-emitting efficiency and the like.

[0084]

[Chem 14]

[0085]

[Chem 15]

In the structure formula (10), "R<sup>15</sup>" shows a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon radical.

[0086]

Of the oxine complex shown by the structure formula (10), an aluminum quinoline complex (Alq) (the dominant luminescence wavelength= 530 nm) shown by the structure formula (11) below is preferable.

[0087]

[Chem 16]

[0088]

[Chem 17]

In the structure formula (12), "R<sup>16</sup>" to "R<sup>19</sup>" can be the same as each other, or different

from each other, and show hydrogen atoms or substitution groups. As for the substitution group, an alkyl group, a cycloalkyl group or an aryl group can be preferably cited as the examples, and these can be further substituted by a substitution group.

Of the 1,3,6,8-tetraphenylpyrene shown by the structure formula (12), one with “R<sup>16</sup>” to “R<sup>19</sup>” as hydrogen atoms, that is, the 1,3,6,8-tetraphenylpyrene shown by the structure formula (13) below is preferable in respect that it is excellent in the light-emitting efficiency and the like.

[0089]

[Chem 18]

[0090]

[Chem 19]

[0091]

[Chem 20]

[0092]

[Chem 21]

[0093]

- Hole blocking layer -

The hole blocking layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. For example, one having a function of blocking holes injected from the positive electrode is preferable.

A material for the hole blocking layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation.

[0094]

When the organic EL element has the hole blocking layer, holes transported from the positive electrode side are blocked by the hole blocking layer, and electrons transported from the negative electrode pass through the hole blocking layer and reach the light-emitting layer, so that recombination of the electrons and the holes occurs effectively in the light-emitting layer. In this way, recombination of the holes and the

electrons in an organic thin film layer other than the light-emitting layer can be prevented, and intended light emission from the luminescence material is obtained effectively.

It is preferable that the hole blocking layer is placed between the light-emitting layer and the electron transport layer.

[0095]

The thickness of the hole blocking layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. For example, usually it is approximately 1 to 500 nm, and 10 to 50 nm is preferable.

The hole blocking layer can have a monolayer structure, or a laminated structure.

The hole blocking layer can be formed by deposition.

[0096]

- Electron transport layer -

The electron transport layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. For example, one having either a function of transporting electrons from the negative electrode or a function of blocking holes injected from the positive electrode is preferable.

[0097]

A material for the electron transport layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation, and a quinoline derivative such as the aluminum quinoline complex (Alq), an oxadiazole derivative, a triazole derivative, a phenanthroline derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, a diphenylquinone derivative, a nitro-substituted fluorene derivative and the like can be cited as the examples.

[0098]

The thickness of the electron transport layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. For example, usually it is approximately 1 to 500 nm, and 10 to 50 nm is preferable.

The electron transport layer can have a monolayer structure, or a laminated structure.

[0099]

In this case, as an electron transport material used for the electron transport layer adjacent to the light-emitting layer, an electron transport material of which optical absorption edge is shorter wavelength than the 1,3,6,8-tetrasubstituted pyrene compound is preferable from the standpoint of limiting a light-emitting region in the organic EL element to the light-emitting layer and preventing unnecessary light emission from the electron transport layer. As an electron transport material of which

optical absorption edge is shorter wavelength than the 1,3,6,8-tetrasubstituted pyrene compound, a phenanthroline derivative, an oxadiazole derivative, a triazole derivative and the like can be cited as the examples, and 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) shown by the structure formula (18) below, 2-(4-tert-butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole, 3-phenyl-4-(1-naphthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazole, 3-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-5-(4'-biphenyl)-1,2,4-triazole and the like can be preferably cited.

[0100]

[Chem 22]

[0101]

[Chem 23]

[0102]

[Chem 24]

[0103]

[Chem 25]

The electron transport layer can be formed by deposition.

[0104]

- Electron injection layer -

The electron injection layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. For example, one having a function of injecting electrons from the negative electrode and transporting them to the electron transport layer is preferable.

[0105]

A material for the electron injection layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. Alkali metal fluoride such as lithium fluoride, alkali earth metal fluoride such as strontium fluoride and the like can be cited as the examples.

[0106]

The thickness of the electron injection layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. For example, usually it is approximately 0.1 to 10 nm, and preferably 0.5 to 2 nm in terms of easiness of injecting electrons to the organic thin film layer.

The electron injection layer can be formed by deposition.

[0107]

- Negative electrode -

The negative electrode can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation, and it is preferable that it can supply electrons to the organic thin film layer, specifically, to the light-emitting layer in the case where the organic thin film layer has only the light-emitting layer, to the electron transport layer in the case where the organic thin film layer has the electron transport layer further, and to the electron injection layer in the case where the electron injection layer is provided between the organic thin film layer and the negative electrode.

[0108]

A material for the negative electrode can be selected arbitrarily according to adhesiveness to a layer or molecules to which the negative electrode is adjacent, such as the electron transport layer and the light-emitting layer, the ionization potential, stability and the like, without a special limitation. A conductive compound such as a metal and a metal oxide, a mixture of these and the like can be cited as the examples.

[0109]

As specific examples of the material for the negative electrode, an alkali metal (Li, Na, K, and Cs, for example), an alkaline earth metal (Mg and Ca, for example), gold, silver, lead, aluminum, a sodium-potassium alloy, or a mixed metal of these, a lithium-aluminum alloy, or a mixed metal of these, a magnesium-silver alloy, or a mixed metal of these, a rare-earth metal such as indium and ytterbium, and an ally of these, and the like can be cited.

[0110]

Each of them can be used by itself, or two or more kinds of them can be used in combination. Of these, a material of which work function is 4 eV or less is preferable, and aluminum, a lithium-aluminum alloy, or a mixed metal of these, a magnesium-silver alloy, or a mixed metal of these are more preferable.

[0111]

The thickness of the negative electrode can be selected arbitrarily according to the material of the negative electrode and the like, without a special limitation. It is preferably 1 to 10000 nm, and more preferably 20 to 200 nm.

[0112]

The negative electrode can be preferably formed by deposition, a wet film-forming method, an electron beam method, sputtering, reactive sputtering, an MBE (molecular beam epitaxy) method, a cluster ion beam method, an ion plating method, a plasma polymerization method (high-frequency excitation ion plating method), a molecular stacking method, an LB method, printing, a transfer method and the like, for example.

[0113]

In the case where two or more kinds of materials are used for the negative electrode, the two or more kinds of materials can be deposited simultaneously to form an alloy electrode or the like, or an alloy electrode or the like can be formed by depositing an alloy prepared in advance.

[0114]

The resistance of the positive electrode and the negative electrode is preferably low, and several hundred  $\Omega$ / or less is preferable.

[0115]

- Other layers -

The organic EL element of the invention can have other layers selected arbitrarily according to the object. As the other layers, for example, a protection layer and the like can be preferably cited as the example.

[0116]

The protection layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. For example, one which can prevent molecules or a material promoting deterioration of the organic EL element, such as water and oxygen, from coming in the organic EL element is preferable.

[0117]

As for a material for the protection layer, metals such as In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni, metal oxides such as MgO, SiO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, nitrides such as SiN, SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, metal fluorides such as MgF<sub>2</sub>, LiF, AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, polyethylene, polypropylene, polymethylmethacrylate, polyimide, polyurea, polytetrafluoroethylene, polychlorotrifluoroethylene, polydichlorodifluoroethylene, a copolymer of chlorotrifluoroethylene and dichlorodifluoroethylene, a copolymer obtained by copolymerizing tetrafluoroethylene and monomer mixture containing at least one kind of comonomer, a fluorine-containing comonomer having a cyclic structure in the comonomer main chain, a water-absorbing substance of which the water absorption coefficient is 1 % or more, a hygroscopic substance of which the water absorption coefficient is 1 % or less, and the like can be cited as the examples.



[0118]

The protection layer can be preferably formed by deposition, a wet film-forming method, sputtering, reactive sputtering, an MBE (molecular beam epitaxy) method, a cluster ion beam method, an ion plating method, a plasma polymerization method (high-frequency excitation ion plating method), printing, a transfer method and the like, for example.

[0119]

Luminescent colors of the organic EL element of the invention can be the desired luminescent colors by selecting a material for the light-emitting layer arbitrarily according to the object, without a special limitation.

From the standpoint of an applied voltage of the organic EL element of the invention, it is desired that light is emitted with a voltage of 10 V or less, and it is preferable that light is emitted with a voltage of 7 V or less, more preferably 5 V or less.

As for light-emitting luminance of the organic EL element of the invention, from a practical standpoint, it is preferably 100 cd/m<sup>2</sup> or more when the applied voltage is 10 V, 500 cd/m<sup>2</sup> or more is more preferable, and 1000 cd/m<sup>2</sup> or more is especially preferable.

[0120]

The organic EL element of the invention can be preferably used in various fields such as a computer, an in-car indicator, an outdoor indicator, household equipment, commercial equipment, a household electrical appliance, a traffic indicator, a clock indicator, a calendar indicator, a luminescent screen, audio equipment, and also preferably used for an organic EL display of the invention described later.

[0121]

A manufacturing method of the organic EL element of the invention is not limited specially. The organic EL element of the invention below can be preferably manufactured by known methods such as deposition, for example, according to the object.

[0122]

(Manufacturing method of the organic EL element)

A manufacturing method of an organic EL element of the invention is a method for manufacturing the organic EL element of the invention, either (1) including the step of forming a positive electrode contact layer by codeposition of at least two kinds of low molecular compounds on a positive electrode, which is a first mode, (2) including the step of forming a positive electrode contact layer by continuously laminating at least two kinds of low molecular compounds alternately on a positive electrode by vacuum deposition, which is a second mode, or (3) including the step of forming a positive

electrode contact layer of one pixel in which at least two kinds of the organic low molecular compounds are applied separately on a positive electrode by using a shadow mask, which is a third mode.

In the first mode to the third mode, steps other than the step of forming the positive electrode contact layer can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation.

As for the low molecular compounds, ones selected from the above-described organic low molecular compounds and the above-described inorganic compounds can be preferably cited as the examples.

[0123]

The codeposition of the first mode is a method in which molecules are blown in a vacuum from a plurality of deposition sources simultaneously.

The molecules blown from the deposition sources can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. For example, at least two kinds of the organic low molecular compounds, the organic low molecular compound and the inorganic compound, or the like can be cited.

The condition, apparatus and the like of the codeposition can be selected from known ones according to the object, without a special limitation.

In the first mode, a flush evaporation method can be used instead of the codeposition.

[0124]

Here, one example of the first mode will be described. First, a glass substrate on which an ITO electrode as the positive electrode is formed is ultrasonic-cleaned using water, acetone and isopropyl alcohol, and a UV ozone treatment is performed. After that, on the ITO electrode, a mixture in which triphenyl diamine (TPD) 100 mol% and copper phthalocyanine (CuPc) 20 mol% are mixed is deposited as the hole injection and transport layer to a thickness of 150 nm by codeposition. Next, tris (8-hydroxyquinolinio) aluminum (Alq<sub>3</sub>) is deposited on the hole injection and transport layer to a thickness of 50 nm under a condition of deposition speed 0.1 nm/s, so as to form the light-emitting and electron transport layer. Then, an Al-Li alloy (contained amount of Li = 0.5 mass%) is deposited on the light-emitting and electron transport layer to a thickness of 50 nm under a condition of deposition speed 0.2 nm/s, so as to form the negative electrode. In this way, the organic EL element is manufactured.

[0125]

The vacuum deposition of the second mode can be selected from known ones according to the object, without a special limitation.

The condition, apparatus and the like of the vacuum deposition can be selected from

known ones according to the object, without a special limitation.

One example of the second mode will be described. For example, first, a glass substrate on which an ITO electrode as the positive electrode is formed is ultrasonic-cleaned using water, acetone and isopropyl alcohol, and a UV ozone treatment is performed. After that, on the ITO electrode, triphenyl diamine (TPD) and copper phthalocyanine (CuPc) are laminated alternately (eight layers of CuPc and seven layers of TPD) by vacuum deposition so that the thickness of each layer becomes 10 nm, and the hole injection and transport layer having a laminated structure with the whole thickness of 150 nm is formed. Next, tris (8-hydroxyquinolio) aluminum (Alq<sub>3</sub>) is deposited on the hole injection and transport layer to a thickness of 50 nm under a condition of deposition speed 0.1 nm/s, so as to form the light-emitting and electron transport layer. Then, an Al-Li alloy (contained amount of Li = 0.5 mass%) is deposited on the light-emitting and electron transport layer to a thickness of 50 nm under a condition of deposition speed 0.2 nm/s, so as to form the negative electrode. In this way, the organic EL element is manufactured.

[0126]

The separate application of the third mode can be performed according to a method selected arbitrarily according to the object, and it can be performed by deposition using a metal shadow mask, for example. Specifically, it can be performed by depositing two or more kinds of compounds selected from the compounds having a hole injection property sequentially, every time the shadow mask (aperture diameter: 50×100 μm<sup>2</sup>) moves (50 μm, for example).

[0127]

According to the manufacturing methods of the organic EL element of the invention described above, the organic EL element of the invention can be manufactured extremely effectively and easily.

[0128]

(Organic EL display)

An organic EL display of the invention has no special limitation, except that the organic EL element of the invention is used, and a known structure can be arbitrarily adopted.

[0129]

The organic EL display can be a monochromatic light-emitting type, a multicolor light-emitting type, or a full color type.

[0130]

As for a method for making the organic EL display the full color type, as described in "Monthly DISPLAY", September 2000 issue, on page 33 to 37, a three color

light-emitting method in which organic EL elements which emit lights corresponding to three primary colors (blue (B), green (G), and red (R)) respectively are placed on a substrate, a white method in which white light emitted from an organic EL element for white light emission is divided into three primary colors through a color filter, a color conversion method in which blue light emitted from an organic EL element for blue light emission is converted to red (R) and green (G) through a fluorescent pigment layer, and the like are known as the examples.

[0131]

In the case of manufacturing an organic EL display of the full color type by the three color light-emitting method, an organic EL element for blue light emission, an organic EL element for red light emission and an organic EL element for green light emission are needed.

[0132]

The organic EL element for red light emission can be selected arbitrarily from known ones, without a special limitation. For example, one with a layer structure of ITO (positive electrode)/ the NPD/ DCJTB 1 % aluminum quinoline complex (Alq) shown by the formula below/ the Alq/ Al-Li (negative electrode), or the like can be preferably cited. The DCJTB is 4-dicyanomethylene-6-cp-julolidinostyryl-2-tert-butyl-4H-pyran. And the Alq is as described above.

[0133]

[Chem 26]

[0134]

The organic EL element for green light emission can be selected arbitrarily from known ones, without a special limitation. For example, one with a layer structure of ITO (positive electrode)/ the NPD/ dimethyl quinacridone 1 % the Alq/ the Alq/ Al-Li (negative electrode), or the like can be preferably cited.

[0135]

The organic EL element for blue light emission can be selected arbitrarily from known ones, without a special limitation. For example, one with a layer structure of ITO (positive electrode)/ the NPD/ styryl amine derivative 4.5 % styryl arylene derivative/ the Alq/ Al-Li (negative electrode), or the like can be preferably cited.

[0136]

A mode of the organic EL display can be selected arbitrarily according to the object, without a special limitation. For example, a passive matrix panel and an active matrix

panel described in "NIKKEI ELECTRONICS", No. 765, March 13, 2000 issue, on page 55 to 62, or the like can be preferably cited.

[0137]

As shown in Fig. 3, the passive matrix panel is structured to have belt-like positive electrodes 14 (ITO electrode, for example) placed parallel to each other on a glass substrate 12, belt-like organic thin film layers 24 for blue light emission, organic thin film layers 26 for green light emission, and organic thin film layers 28 for red light emission placed in order, parallel to each other, and roughly perpendicular to the positive electrodes 14, on the positive electrodes 14, and negative electrodes 22 placed on the organic thin film layers 24 for blue light emission, the organic thin film layers 26 for green light emission, and the organic thin film layers 28 for red light emission, having the same shapes as these, for example.

[0138]

As shown in Fig. 4, in the passive matrix panel, a positive electrode line 30 formed of the plurality of positive electrodes 14 and a negative electrode line 32 formed of the plurality of negative electrodes 22 intersect with each other at roughly right angles, so as to form a circuit, for example. Organic thin film layers 24, 26 and 28 for blue light emission, for green light emission and for red light emission respectively placed at each intersection function as pixels, and a plurality of organic EL elements 34 exist, corresponding to each pixel. In the passive matrix panel, when a current is applied by a constant current source 36 to one of the positive electrodes 14 in the positive electrode line 30 and to one of the negative electrodes 22 in the negative electrode line 32, a current is applied to the organic thin film layer located at the intersection, then the organic EL thin film layer in that position emits light. By controlling this pixel-by-pixel light emission, an image of full color can be formed easily.

[0139]

As shown in Fig. 5, for example, the active matrix panel is provided with a scanning line, a data line and a power line formed on a grid on a glass substrate 12, and has a TFT circuit 40 connected to the scanning line and the like forming the grid and placed in each grid, and a positive electrode 14 (ITO electrode, for example) placed in each grid, which can be driven by the TFT circuit 40. Furthermore, it has a belt-like organic thin film layer 24 for blue light emission, an organic thin film layer 26 for green light emission, and an organic thin film layer 28 for red light emission placed in order, parallel to each other, on the positive electrode 14, and a negative electrode 22 on the organic thin film layer 24 for blue light emission, the organic thin film layer 26 for green light emission, and the organic thin film layer 28 for red light emission, placed so

as to cover all of these. Each of the organic thin film layer 24 for blue light emission, the organic thin film layer 26 for green light emission, and the organic thin film layer 28 for red light emission has a hole transport layer 16, a light-emitting layer 18 and an electron transport layer 20.

[0140]

As shown in Fig. 6, in the active matrix panel, a plurality of scanning lines 46 provided parallel to one another, and a plurality of data lines 42 and power lines 44 provided parallel to one another, intersect with each other at right angles, so as to form a grid. In each grid, a switching TFT 48 and a driving TFT 50 are connected so as to form a circuit. When a current is applied from a drive circuit 38, the switching TFT 48 and the driving TFT 50 become drivable on a grid to grid basis. And, in each grid, each of the organic thin film layers 24, 26 and 28 for blue light emission, for green light emission, and for red light emission functions as a pixel, and when a current is applied from a drive circuit 38 to one of the scanning lines 46 placed laterally and to a power line 44 placed longitudinally in the active matrix panel, the switching TFT 48 located at the intersection is driven, and a driving TFT 50 is driven along with that, then an organic EL element 52 in that position emits light. By controlling this pixel-by-pixel light emission, an image of full color can be formed easily.

[0141]

The organic EL display of the invention can be preferably used in various fields such as a computer, an in-car indicator, an outdoor indicator, household equipment, commercial equipment, a household electrical appliance, a traffic indicator, a clock indicator, a calendar indicator, a luminescent screen, audio equipment.

[0142]

[Embodiments]

Hereinafter, embodiments of the invention will be described, but the invention is not limited to these embodiments.

[0143]

(Embodiment 1)

- Manufacture of organic EL element -

An organic EL element structured by laminating the organic thin film layers is manufactured as follows. First, a glass substrate on which an ITO electrode as the positive electrode is formed is ultrasonic-cleaned using water, acetone and isopropyl alcohol, and a UV ozone treatment is performed. After that, on the ITO electrode, a mixture in which triphenyl diamine (TPD) shown by the structure formula (1) below 100 mol% and copper phthalocyanine (CuPc) shown by the structure formula (2) below

20 mol% are mixed is deposited by condeposition to a thickness of 150 nm, so as to form the hole injection and transport layer. Next, on the hole injection and transport layer, tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (aluminum quinoline complex: Alq<sub>3</sub>) is deposited to a thickness of 50 nm under a condition of deposition speed 0.1 nm/s, so as to form the light-emitting and electron transport layer. Then, on the light-emitting and electron transport layer, an Al-Li alloy (contained amount of Li = 0.5 mass%) is deposited to a thickness of 50 nm under a condition of deposition speed 0.2 nm/s, so as to form the negative electrode. In this way, the laminated organic EL element shown in Fig. 2 is manufactured.

[0144]

[Chem 27]

[0145]

[Chem 28]

[0146]

- Measurement of surface roughness -

In order to measure surface roughness of the hole injection and transport layer, at the stage when the mixture in which triphenyl diamine (TPD) 100 mol% and copper phthalocyanine (CuPc) 20 mol% are mixed is deposited on the ITO electrode by condeposition to a thickness of 150 nm, it is taken out and an annealing treatment is performed in a vacuum at 80 °C for one hour. As for this substrate on which the annealing treatment is performed, the surface roughness is measured by a probing type step-meter (manufactured by sloan technology corporation) in the atmosphere, and the surface roughness is 10 nm or less. Resolution of the probing type step-meter is approximately 10 nm.

Furthermore, as a comparative experiment, copper phthalocyanine (CuPc) alone is deposited on an ITO electrode by vacuum deposition to a thickness of 150 nm, and an annealing treatment is performed at 80 °C for one hour. When the surface roughness of this substrate on which the annealing treatment is performed is measured, the surface roughness is 35 nm.

[0147]

(Embodiment 2)

- Manufacture of organic EL element -

In the embodiment 1, triphenyl diamine (TPD) and copper phthalocyanine (CuPc) are laminated alternately by vacuum deposition so that the thickness of each layer becomes 10 nm (eight layers of CuPc, which makes 80 nm, and seven layers of TPD, which makes 70 nm) so that the hole injection and transport layer is formed to have a laminated structure (alternate laminated structure) with a total thickness of 150 nm. On the other hand, as a comparison, a laminated structure in which CuPc (80 nm) and TPD (70 nm) are laminated in this order (not the alternate laminated structure) is formed. These two are put in a vacuum, and an annealing treatment is performed at 80 °C for one hour. When surface roughness of each of the hole injection and transport layers is measured, that of the former is 25 nm, and that of the latter is 35 nm.

[0148]

(Embodiment 3)

- Manufacture of organic EL element -

In the embodiment 1, instead of using a mixture of triphenyl diamine (TPD) and copper phthalocyanine (CuPc) to form the hole injection and transport layer, a mixture in which copper phthalocyanine (CuPc) 100 mol% and acrylic resin monomer 15 mol% are mixed is deposited by codeposition to a thickness of 150 nm, and a light irradiation treatment is performed with 10 mW for five minutes, using a low-pressure mercury vapor lamp. After that, an annealing treatment is performed in a vacuum at 80 °C for one hour, and surface roughness of the hole injection and transport layer is measured. The surface roughness is 10 nm or less.

[0149]

(Embodiment 4)

- Manufacture of organic EL element -

In the embodiment 1, a mixture in which triphenyl diamine (TPD) 100 mol% and tetraphenylmethane shown by the structure formula (4) below 8 mol% are mixed is deposited by codeposition to a thickness of 200 nm to form the hole injection and transport layer. As a comparison, the hole injection and transport layer is formed by depositing the TPD to a thickness of 200 nm.

[0150]

[Chem 29]

[0151]

An annealing treatment is performed to these in a vacuum, at 100 °C for one hour, and surface roughness of each of the hole injection and transport layers is measured.



Surface roughness of the former is 10 nm or less, and that of the latter comparison is 45 nm or less.

[0152]

(Embodiment 5)

- Manufacture of organic EL element -

In the embodiment 1, a mixture in which triphenyl diamine (TPD) 100 weight% and pyromelletic dianhydride (PMDA) 0.5 weight% and 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) 0.5 weight% are mixed is deposited to a thickness of 200 nm, so as to form the hole injection and transport layer. Pyromelletic dianhydride (PMDA) and 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) are polymerized on a surface of the positive electrode by codeposition, and become a polyimide resin. Furthermore, as a comparison, the TPD is deposited to a thickness of 200 nm so as to form the hole injection and transport layer.

An annealing treatment is performed to these, at 100 °C for one hour, and surface roughness of each of the hole injection and transport layers is measured. Surface roughness of the former is 10 nm or less, and that of the latter comparison is 45 nm or less.

From the result of the above, as for surface roughness of the positive electrode contact layer (the hole injection layer and the hole transport layer, for example) contacting with the positive electrode of the organic thin film layer, it is judged as follows. That is, when comparing the case where the positive electrode contact layer is formed of a single low molecular compound and the case where the positive electrode contact layer is formed of a mixture of low molecular compounds or formed by laminating the low molecular compounds, crystallization less occurs in the positive electrode contact layer of the latter case. As for the positive electrode contact layer such as the hole transport layer, it is reported that its surface roughness sharply increases on reaching the glass-transition temperature ( $T_g$ ) (Thin solid films 273, 202 (1996)). In addition, it is reported that smoothness and light-emitting efficiency of the hole injection and transport layer are closely related to each other (Appl. Phys. Lett. 56 (9), 799 (1999)). That means, the surface roughness of the positive electrode contact layer can be an indicator of the effective glass-transition temperature ( $T_g$ ) in the case of being formed of a mixture layer or a laminated layer.

Furthermore, when the organic EL element of the comparative experiment and the organic EL element of the embodiment are compared, it is found that time-course decrease in light-emitting luminance of the organic EL element of the embodiment is smaller (life is longer), comparing with the same driving voltage. However, the initial

luminance is different.

[0154]

Here, preferred embodiments of the invention will be described below.

(Additional Statement 1) An organic EL element having a laminated organic thin film layer between a positive electrode and a negative electrode, wherein a positive electrode contact layer contacting with the positive electrode of the organic thin film layer contains amines and at least one kind of compound selected from phthalocyanines, porphyrins and carbazoles.

(Additional Statement 2) An organic EL element according to Additional Statement 1, wherein a mixing molar ratio of the amines and at least one kind of compound (amines: at least one kind of compound) is 1: 100 to 100: 1.

(Additional Statement 3) An organic EL element having a laminated organic thin film layer between a positive electrode and a negative electrode, wherein a positive electrode contact layer contacting with the positive electrode of the organic thin film layer has a laminated structure in which an organic low molecular compound and an inorganic compound are laminated alternately.

(Additional Statement 4) An organic EL element according to Additional Statement 3, wherein a mixing molar ratio of the organic low molecular compound and the inorganic compound (organic low molecular compound: inorganic compound) is 1: 100 to 100: 1.

(Additional Statement 5) An organic EL element having a laminated organic thin film layer between a positive electrode and a negative electrode, wherein a positive electrode contact layer contacting with the positive electrode of the organic thin film layer has a laminated structure in which different organic low molecular compounds are laminated.

(Additional Statement 6) An organic EL element according to Additional Statement 4 or 5, wherein the laminated structure is formed of three or more layers.

(Additional Statement 7) An organic EL element according to any one of Additional Statements 4 to 6, wherein the thickness of each layer of the laminated structure is 20 nm or less.

(Additional Statement 8) An organic EL element according to any one of Additional Statements 3 to 7, wherein the organic low molecular compound is at least one kind of compound selected from amines, phthalocyanines, porphyrins and carbazoles.

(Additional Statement 9) An organic EL element according to any one of Additional Statements 3 to 8, wherein the inorganic compound is at least one kind of compound selected from a p-type compound semiconductor and a p-type oxide semiconductor.

(Additional Statement 10) An organic EL element having a laminated organic thin film layer between a positive electrode and a negative electrode, wherein a positive

electrode contact layer contacting with the positive electrode of the organic thin film layer contains at least one kind of organic low molecular compound selected from amines, phthalocyanines, porphyrins and carbazoles; and a movement-restraining compound restraining movement of holes.

(Additional Statement 11) An organic EL element according to Additional Statement 10, wherein the movement-restraining compound is at least either one selected from a steric structure compound, a vapor deposition polymerization compound, a photo polymerization compound, and a heat polymerization compound.

(Additional Statement 12) An organic EL element according to Additional Statement 11, wherein the steric structure compound is tetraarylmethane.

(Additional Statement 13) An organic EL element according to Additional Statement 11 or 12, wherein the vapor deposition polymerization compound is at least one kind of compound selected from an epoxy resin monomer, a polycinnamate resin monomer, a polycarbene resin monomer, a polyamino resin monomer, a polyimide resin monomer, a polyamide-imide resin monomer, a polycarbohydrazide resin monomer, a polycarboxylic acid chloride resin monomer, a polyazomethine resin monomer, a polyvinyl chloride resin monomer, a carbonate resin monomer, an urea resin monomer, a polystyrene resin monomer, a polyacrylic resin monomer and a polyurethane resin monomer.

(Additional Statement 14) An organic EL element according to any one of Additional Statements 11 to 13, wherein the photo polymerization compound and the heat polymerization compound is at least one kind of compound selected from a styrene group-containing monomer, a siloxane group-containing monomer, a vinyl group-containing monomer, an acetyl group-containing monomer, an acrylic group-containing monomer and an epoxy group-containing monomer.

(Additional Statement 15) An organic EL element having a laminated organic thin film layer between a positive electrode and a negative electrode, wherein a positive electrode contact layer contacting with the positive electrode of the organic thin film layer is formed into a pattern in a single pixel.

(Additional Statement 16) An organic EL element according to Additional Statement 15, wherein the pattern is either a lattice pattern or a checkerboard pattern.

(Additional Statement 17) An organic EL element according to Additional Statement 15 or 16, wherein the pattern is formed by separately applying at least two kinds of organic low molecular compounds selected from amines, phthalocyanines, porphyrins and carbazoles.

(Additional Statement 18) An organic EL element according to any one of Additional

Statements 1 to 17, wherein surface roughness of the positive electrode contact layer is 20 nm or less measured by a probing type step-meter.

(Additional Statement 19) An organic EL element according to any one of Additional Statements 1 to 18, wherein the positive electrode contact layer is selected from a hole injection layer and a hole injection and transport layer.

(Additional Statement 20) An organic EL element according to any one of Additional Statements 1 to 19, wherein the positive electrode and the negative electrode are placed opposing to each other and at least one of them is transparent.

(Additional Statement 21) A method for manufacturing the organic EL element according to any one of Additional Statements 1 to 20, including the step of forming a positive electrode contact layer by codeposition of at least two kinds of low molecular compounds on a positive electrode.

(Additional Statement 22) A method for manufacturing an organic EL element, according to Additional Statement 21, wherein a positive electrode contact layer contains a heat polymerization compound, and the positive electrode contact layer is heat-treated.

(Additional Statement 23) A method for manufacturing an organic EL element, according to Additional Statement 21, wherein a positive electrode contact layer contains a photo polymerization compound, and the positive electrode contact layer is treated with light irradiation.

(Additional Statement 24) A method for manufacturing the organic EL element according to any one of Additional Statements 1 to 20, including the step of forming a positive electrode contact layer by continuously laminating at least two kinds of low molecular compounds alternately on a positive electrode by vacuum deposition.

(Additional Statement 25) A method for manufacturing the organic EL element according to any one of Additional Statements 1 to 20, including the step of forming a positive electrode contact layer formed into a pattern in a single pixel by applying at least two kinds of organic low molecular compounds separately by deposition using a shadow mask.

(Additional Statement 26) An organic EL display using the organic EL element according to any one of Additional Statements 1 to 20.

(Additional Statement 27) An organic EL display according to Additional Statement 26, which is either a passive matrix panel or an active matrix panel.

[0155]

[Effect of the Invention]

According to the invention, conventional problems are solved, and an organic EL

element with high reliability, of which a positive electrode contact layer of a laminated organic thin film layer is prevented from crystallization and the thermal stability is improved without damaging the electric characteristics, and an efficient manufacturing method of the organic EL element can be provided. Furthermore, an organic EL display with high reliability, having no short-circuiting of a pixel, of which time-course decrease in light-emitting luminance is effectively prevented can be provided.

**[Brief Description of the Drawings]**

Fig. 1 is a schematic cross-sectional view showing an example of an organic EL element of the invention.

Fig. 2 is a schematic diagram describing an example of a layer structure of an organic EL element of the invention.

Fig. 3 is a schematic diagram describing a structure example of an organic EL display (passive matrix panel) of a passive matrix system.

Fig. 4 is a schematic diagram describing a circuit of the organic EL display (passive matrix panel) of a passive matrix system shown in Fig. 3.

Fig. 5 is a schematic diagram describing a structure example of an organic EL display (active matrix panel) of an active matrix system.

Fig. 6 is a schematic diagram describing a circuit of the organic EL display (active matrix panel) of an active matrix system shown in Fig. 5.

**[Description of Numerals]**

- 1: organic EL display
- 8: organic thin film layer
- 10: organic EL element
- 12: glass substrate
- 14: positive electrode
- 16: hole injection and transport layer
- 20: light-emitting and electron transport layer
- 22: negative electrode
- 24: organic thin film layer for blue light emission
- 26: organic thin film layer for green light emission
- 28: organic thin film layer for red light emission
- 30: positive electrode line
- 32: negative electrode line
- 34: organic EL element
- 36: constant current source
- 38: drive circuit

40: TFT circuit

42: data line

44: power line

46: scanning line

48: switching TFT

50: driving TFT